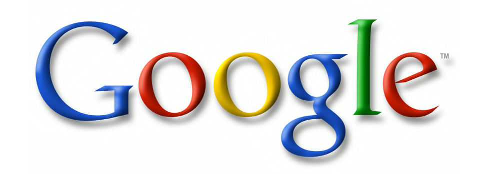
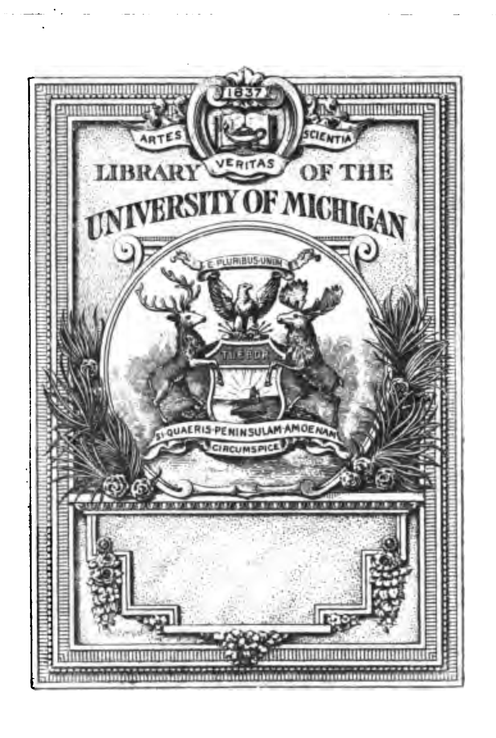



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1853.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. ARAGO, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. – TOME XXXVII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,

RUE DU JARDINET, N° 12.

1853.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR LA

COMPOSITION DE L'AIR CONFINÉ DANS LA TERRE VÉGÉTALE;

PAR MM. BOUSSINGAULT ET LÉWY.

§ I. — Les matières organiques, quand elles sont soumises aux influences réunies de l'air, de l'humidité et d'une température convenable, donnent naissance à de l'acide carbonique, à de l'eau, et, si elles sont azotées, à de l'ammoniaque. Lorsqu'elles sont enfouies dans un sol suffisamment meuble, leur combustion est si manifeste, que, dans les pays chauds, il peut arriver, au bout de quelques années, qu'une terre défrichée riche en humus se trouve appauvrie au point de ne pouvoir donner des récoltes sans l'intervention des engrais. C'est que s'il est vrai que le terreau humide se conserve, en l'absence de l'air, sans subir d'altération, sans qu'il y ait la plus légère émission de gaz, il ne l'est pas moins que sa destruction s'opère rapidement lorsque l'oxygène intervient. Cette destruction, on la constate dans les terrains chargés d'humus, toutes les fois qu'on essaye de suppléer aux engrais par des labours profonds et répétés. La terre s'appauvrit graduellement jusqu'à devenir stérile.

Ainsi le terreau et l'humus, derniers termes de la putréfaction des substances végétales, le fumier, sont autant de sources qui émettent de l'acide carbonique, et il est hors de doute qu'une part importante de l'efficacité des engrais d'origine organique doit être attribuée à cette émission, soit que le gaz acide, absorbé par les racines, parcoure l'organisme de la plante, soit que, versé dans l'atmosphère environnante, la lumière le décompose sous l'influence des feuilles qui en assimilent le carbone. Il en résulte que l'air fixé dans la terre est d'autant plus profondément modifié dans sa constitution, que c'est en grande partie aux dépens de son oxygène qu'est formé le gaz acide carbonique.

Que l'air confiné dans les interstices laissés par les particules du sol n'ait plus exactement la composition de l'air normal, c'est ce qu'on admettra sans la moindre difficulté; on prévoit aussi dans quel sens l'altération doit avoir lieu; mais, à notre connaissance, on ne possède pas encore une notion tant soit peu précise sur ce qu'on pourrait appeler l'*intensité* de l'altération : à en juger d'après la facilité avec laquelle on suppose que s'exerce la diffusion des gaz dans une terre ameublie, on serait disposé à croire qu'elle est peu considérable. Aussi, toutes les fois qu'on a essayé d'évaluer la quantité de carbone qu'une surface de culture prélève sur un volume donné de l'atmosphère, on a négligé de tenir compte de l'acide carbonique émanant du sol, et l'on a pris pour base unique de ces évaluations, toujours hasardées, la très-minime proportion de ce gaz contenue dans l'air.

L'utilité, dans le fumier, des principes carburés propres à être modifiés en humus, en acides bruns, qu'une combustion lente détruit ensuite, est si évidente, qu'aujourd'hui, un cultivateur exercé regarderait comme incomplet l'engrais qui en serait dépourvu. On peut donc concevoir chaque particule de fumier, d'humus, de terreau, comme un foyer d'où émane constamment du gaz acide carbonique, émanation

bien faible, mais assez continue pour modifier la composition de l'air atmosphérique dont le sol est imprégné. C'est dans cette atmosphère souterraine que se développent et vivent les racines, et ces recherches établiront qu'elles y trouvent, en proportion notable, des principes assimilables qu'on ne rencontre qu'en infiniment petites quantités dans les deux véhicules les plus essentiels à la végétation : l'eau et l'air.

Il nous a semblé que, dans l'état actuel de la science agricole, l'examen attentif de l'air confiné dans la terre végétale ne pouvait manquer d'offrir un certain degré d'intérêt; c'est avec cet espoir qu'a été entrepris le travail que nous avons l'honneur de communiquer à l'Académie.

§ II. — Les procédés très-simples à l'aide desquels on se procure l'air confiné des lieux habités, des mines, des fosses, etc., n'étaient pas applicables dans la circonstance actuelle. On ne pouvait pas davantage déplacer l'air en faisant passer de la terre sous une cloche renversée et remplie d'eau. D'abord, le gaz que nous tenions surtout à doser avec une grande exactitude est soluble; ensuite, il devenait évident qu'en remuant la terre sans aucun ménagement, on substituerait de l'air extérieur à l'air stagnant dont l'examen était précisément le but de nos recherches.

La condition à laquelle il fallait satisfaire autant que possible, s'il n'était pas donné de la remplir entièrement, c'était d'aspirer l'air confiné avec une extrême lenteur, afin qu'il n'y ait, pour ainsi dire, pas d'appel de l'air extérieur. Nous décrirons maintenant l'appareil que nous avons employé *Pl. II, fig.* 1, pour doser directement l'acide carbonique, en même temps que l'on recueillait l'air confiné par une aspiration tellement modérée, que l'air du dehors, si tant il est qu'il soit intervenu, n'en a probablement pas plus affecté la composition que l'effet produit par la diffusion des gaz; car on est bien obligé de reconnaître qu'à la surface d'un champ labouré, il s'opère un échange conti-

nuel entre l'atmosphère souterraine et l'atmosphère extérieure.

On prend l'air à 30 ou 40 centimètres de profondeur, suivant l'épaisseur de la terre végétale, au moyen d'un tube *b* à l'extrémité duquel s'adapte une pomme d'arrosoir *c*, remplie de petits cailloux roulés de quartz pour en diminuer la capacité. Ce tube, ayant son robinet R fermé, est enterré vingt-quatre heures au moins avant de commencer une expérience, afin de laisser à l'air extérieur introduit en creusant l'emplacement occupé par le tube, le temps de se mêler à l'air confiné. La terre est fortement tassée et accumulée en forme de butte autour de l'axe du tube. A la suite du robinet R, on ajuste le petit ballon à robinet *d* dans lequel on a fait le vide. Viennent ensuite les éprouvettes E, E′, contenant de l'eau de baryte. F est un tube à ponce alcaline destiné à arrêter l'acide carbonique que laisserait échapper l'eau de l'aspirateur A. Comme aspirateur, nous avons fait usage de flacons et de ballons en verre d'une capacité qui a varié de 10 à 60 litres. Au robinet R‴ par où s'écoule l'eau dont la sortie détermine l'aspiration, est lié un tube *g* effilé de manière à obtenir un écoulement très-lent. Cet écoulement ou, si l'on veut, la vitesse avec laquelle l'air puisé dans le sol arrive dans l'appareil, n'a presque jamais atteint 1 litre par heure.

L'appareil étant monté, on ouvre successivement les robinets R, R′, R″, puis l'on règle l'écoulement par le tube *g* au moyen du robinet R‴. L'air parvenu dans l'aspirateur laisse ordinairement la totalité de son acide carbonique combiné à la baryte dans l'éprouvette E; il est très-rare que la dissolution E′ soit troublée. Un fait qui nous a singulièrement surpris, c'est l'extrême facilité avec laquelle une mince pellicule de carbonate formée à la surface de l'eau de baryte, dans le tube conducteur *i*, arrête l'écoulement de l'aspirateur; cet obstacle, si fragile en apparence, est tel

qu'on ne parvient pas toujours à le détruire en exerçant une forte succion en *g*; mais il suffit d'imprimer une légère secousse à l'éprouvette pour dégager le tube conducteur.

Pour terminer une expérience, on ferme le ballon *d* qui renferme alors de l'air provenant de la terre végétale. Quant à l'air parvenu dans l'aspirateur et dont l'acide carbonique a été retenu dans la baryte, il y a, pour connaître la pression sous laquelle il se trouve, deux cas à considérer. Si l'aspirateur ne contient plus d'eau, il est clair que la pression de l'air qu'il renferme est égale à celle de l'atmosphère diminuée de la pression exercée par les colonnes de liquide i, i', i'', i''', et de la colonne de mercure qui exprime la tension de la vapeur aqueuse, l'air du flacon A étant saturé d'humidité. Si, au contraire, l'écoulement n'a été que partiel, si, par exemple, l'air privé d'acide carbonique n'occupe dans l'aspirateur que la zone a, a', il est évident qu'il faut alors, pour avoir la pression, non-seulement retrancher de la hauteur barométrique les pressions que nous venons d'indiquer, mais encore celle que représente la colonne d'eau comprise entre a' et a''. Un thermomètre *t* suspendu dans l'intérieur de l'aspirateur donne la température; mais il est bon d'en avoir un autre au dehors, parce qu'il arrive quelquefois qu'il est impossible de lire les degrés du thermomètre placé à l'intérieur par suite d'une rosée qui se dépose sur les parois internes du flacon A.

Le carbonate de baryte dosant l'acide carbonique de l'air confiné passé dans l'aspirateur est reçu sur un filtre où on le lave avec de l'eau saturée du même carbonate jusqu'à ce que cette eau ne fasse plus virer au bleu le papier de tournesol rougi. Le carbonate de baryte détaché du filtre, après dessiccation, est calciné au rouge avant d'être pesé. Le filtre, dont on connaît le poids des cendres, est brûlé.

§ III. — L'air confiné recueilli dans le petit ballon *d* est analysé en faisant réagir d'abord une dissolution de potasse pour fixer l'acide carbonique, puis en faisant intervenir

ensuite l'acide pyrogallique, afin d'absorber l'oxygène. Pour faire passer l'air du ballon dans le tube gradué où doivent s'effectuer les réactions, on adapte au robinet R″ un petit tube courbe dont une extrémité s'engage sous le tube plein de mercure, *fig.* 2. En chauffant le ballon, une partie de l'air qu'il contient se rend dans le tube par un effet de dilatation; il est presque inutile d'ajouter qu'il faut commencer par laisser perdre un peu de gaz, afin d'expulser l'air du tube conducteur.

§ IV. — La nature de notre travail nous obligeait, naturellement, à rechercher l'ammoniaque dans l'air confiné de la terre végétale. Afin de fixer cet alcali, on substitue au système établi entre le tube *b* qui va chercher l'air dans le sol, et le tube *k* uni à l'aspirateur, une éprouvette en tout semblable à celle représentée en E′, dans laquelle se trouve une dissolution d'acide chlorhydrique dans de l'eau exempte d'ammoniaque, préparée au moment même de commencer une expérience. Après avoir fait traverser, très-lentement, au moins 60 litres d'air confiné dans la liqueur acide, on l'évaporait à l'étuve. Dans deux circonstances mentionnées dans ce Mémoire, le sel ammoniac obtenu a pu être pesé; mais dans la plupart des cas, nous n'avons eu que des traces de ce sel, traces suffisantes cependant pour établir la présence constante de vapeurs ammoniacales dans l'air extrait du sol.

§ V. — Dans le calcul des résultats fournis par nos expériences, nous avons fait usage des données suivantes :

Coefficient de dilatation des gaz..............	0,00366
Densité du mercure.......................	13,6
Acide carbonique dans le carbonate de baryte..	0,2241
Poids du litre d'air à 0 degré et pression $0^{m},76$.	$1^{gr},299$
Poids du litre d'ac. carbon. à 0° et press. $0^{m},76$.	$1^{gr},980$

§ VI. — *Expérience* n° 1 : *Air confiné dans un sol récemment fumé.*

Un sol léger sablonneux provenant de la désagrégation du grès bigarré (*bunder sandstein*), dans lequel on avait récolté des pommes de terre, a été amendé, le 2 septembre, avec du fumier à demi consommé, à raison de 600 quintaux par hectare. Six jours après, le 7 septembre, on a monté l'appareil au milieu du champ. Le tube pour puiser l'air était posé à 35 centimètres de profondeur, dans un endroit où l'épaisseur de la couche arable a 40 centimètres. La terre se trouvait dans de bonnes conditions d'humidité; cependant il n'avait pas plu depuis environ trois semaines. L'expérience a été mise en train à midi; l'eau de baryte de l'éprouvette s'est bientôt troublée. A cinq heures, le précipité était assez abondant pour qu'on arrêtât l'aspiration.

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^{m},76$ (1).......	5,232	6,7964
Carbonate de baryte obtenu, $1^{gr},024 = CO^2$.	0,116	0,2295
	5,348	7,0259
Dans 100 parties d'air confiné CO^2.......	2,17	3,27

Expérience n° 2. — A 6 heures du soir, comme il commençait à pleuvoir, on entreprit, à la même place, un nouveau dosage d'acide carbonique. L'aspirateur a coulé goutte à goutte pendant toute la nuit. La pluie avait cessé à 10 heures du soir. Le 8 septembre, à 6 heures du matin, il y a eu pour résultats :

---

(1) *Expér.* n° 1.— Air mesuré, $6^{l},040$. Temp. 15 degrés. Barom. $743^{mm},0$.

	mm	
Colonne de liquides soulevée dans les éprouvettes $i\,i'$, $i''\,i'''$, en mercure..	11,8	
Colonne d'eau $a'\,a''$....................	23,9	
Tension de la vapeur t...............	12,8	48,5
Pression..........		694,5

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).....	10,042	13,0446
Carbonate de baryte $2^{gr},043 = CO^2$...	0,231	0,4578
	10,273	13,5024
Dans 100 parties d'air...............	2,25	3,39

Expérience n° 8 (2). — Elle a été faite à la même place, le 11 septembre. Dans les trois derniers jours, les pluies avaient été très-fréquentes. La terre se trouvait fortement mouillée, mais sa nature sablonneuse ne permettait pas à l'eau de former des flaques. Dès le passage des premières bulles d'air dans l'éprouvette E, on fut frappé de l'abondance du précipité, et bientôt cette abondance fut telle, qu'il devint nécessaire de terminer l'expérience. L'aspiration, commencée à midi, a cessé à 3 heures et demie :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, et pression $0^m,76$ (3).....	2,613	3,3940
Carbonate de baryte, $2^{gr},493$ = ac. carbon.	0,282	0,5587
	2,895	3,9529
Dans 100 parties d'air, acide carbonique..	9,74	14,13

On voit que, depuis la dernière observation, la proportion de l'acide carbonique a beaucoup augmenté sans qu'il

(1) *Expér.* n° 2.— Air mesuré, $11^l,529$. Temp. 15 degrés. Barom. $743^{mm},0$.

	mm	
Colonne I..........................	12,5	
Colonne *a' a''*......................	20,0	
Tension de la vapeur *t*.............	12,8	45,3
Pression...........		697,7

(2) Les numéros d'ordre des expériences répondent à leur inscription sur le registre du laboratoire.

(3) *Expér.* n° 8.— Air mesuré, $3^l,089$. Temp. 18 degrés. Barom. $738^{mm},0$.

	mm	
Colonne I..........................	11,0	
Colonne *a' a''*......................	26,5	
Tension de la vapeur *t*.............	15,3	52,8
Pression..........		685,2

soit possible de décider si cette augmentation est due à l'abondance de la pluie ou au plus long séjour du fumier dans le sol. C'est cette forte quantité d'acide carbonique que nous venions de constater dans l'air confiné de la terre végétale, qui nous a portés à doser l'oxygène afin de rechercher s'il n'existerait pas une certaine relation dans les proportions de ces deux gaz.

Nous avons trouvé, dans 100 volumes d'air confiné :

Oxygène.........	11,47 (1)
Azote...........	88,53

Or, puisqu'il contenait, sur 100 volumes, 9,74 d'acide carbonique, on a pour sa composition :

Acide carbonique....	9,74	20,09
Oxygène...........	10,35	
Azote..............	79,91	
	100,00	

Rappelons ici que dans l'air atmosphérique, dont l'action sur le sol est incontestable, il entre 20,9 pour 100 d'oxygène. Maintenant la somme de l'oxygène et de l'acide carbonique contenus dans 100 parties d'air confiné de la terre végétale, sera nécessairement ou égale, ou supérieure, ou inférieure à 20,9. Si cette somme est égale, il y aura d'assez fortes raisons pour croire que l'oxygène de l'atmosphère a brûlé seulement le carbone de l'humus, de la matière organique disséminée dans le terrain ; si elle est supérieure, on pourra soutenir que la matière organique a émis, par le fait de la fermentation putride, assez d'acide carbonique pour compenser et même pour dissimuler les effets dus à une combustion lente ; enfin, si la somme de l'oxygène et de carbone ne représente pas 20,9, on sera

(1)

Air privé d'acide carbonique.....	61
Après absorption d'oxygène.......	54
Oxygène.........................	7

autorisé à penser que de l'hydrogène de la matière organique a brûlé en même temps que le carbone. Ce dernier cas, que nous a révélé le dosage de l'oxygène dans l'expérience n° 8, est celui qui se présente le plus ordinairement.

Expérience n° 14. — Commencée le 18 septembre, à 6 heures du soir, dans le même champ, mais 2 mètres plus loin que dans les expériences précédentes, le tube *bc* étant toujours enfoncé à 35 centimètres de profondeur. Il y avait alors plus de deux semaines que le fumier était enfoui. Il pleuvait fréquemment depuis plusieurs jours. L'appareil a fonctionné jusqu'à 7 heures du matin; il y a eu quelques interruptions dans l'écoulement de l'aspirateur.

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à o degré, pression $0^m,76$ (1)......	2,601	3,3787
Carbonate de baryte, $1^{gr},939$ = ac. carbon.	0,219	0,4345
	2,820	3,8132
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	7,77	11,39

L'air du ballon *d* a donné :

Acide carbonique........	8,03 (2)
Oxygène................	12,33
Azote..................	79,64
	100,00

Soit 13,41 d'oxygène pour 100 d'air confiné privé d'acide

(1) *Expér.* n° 14.— Air mesuré, $3^l,05$. Tempér. 15°,5. Barom. $733^{mm},2$.

	mm	
Colonne I..........................	10,7	
Colonne *a' a''*....................	24,2	
Tension de la vapeur *t*..............	13,2	48,2
Pression...........		685,0

(2)

Air.............	72,5	89,8
CO^2 absorbé....	66,75	82,5
CO^2...........	5,75	7,3
Oxygène absorbé.	57,75	71,5
Oxygène........	9,0	11,0

carbonique. Établissant la composition en prenant l'acide dosé par la baryte, on a :

Acide carbonique......	7,77	20,14
Oxygène.............	12,37	
Azote...............	79,86	
	100,86	

Résultat, en ce qui concerne la somme de l'oxygène et de l'acide carbonique, entièrement conforme à celui obtenu dans l'expérience n° 8.

Expérience n° 4. — *Recherche de l'ammoniaque.*

Le 4 septembre, dans le champ récemment fumé, l'appareil avait été disposé pour doser l'ammoniaque que l'air confiné de la terre végétale contient certainement à l'état de carbonate. L'aspirateur a été vidé le 6, à 4 heures du soir. Le sol se trouvait suffisamment humide, les labours s'exécutaient bien et sans grands efforts de la part des attelages. La liqueur acide évaporée au bain-marie, dans une capsule de platine, a laissé 0gr,007 d'un résidu cristallin ayant toutes les propriétés du sel ammoniac, et dans lequel devait se trouver 0gr,00224 d'ammoniaque.

Voici le résultat de l'expérience :

	En volume.	En poids.	
	lit	gr	
Air : à 0°, press. 0m,76(1)....	54,600	70,92540	
Ammoniaque..............		0,00224	= 0,000032
		70,92764	

Expérience n° 4 *bis*. — On a essayé de doser de nouveau l'ammoniaque dans le même champ et à la même place, le 9 septembre. L'appareil a fonctionné jusqu'au 11. La pluie avait fortement imbibé la terre.

(1) *Expér.* n° 4. — Air mesuré, 59l,70. Temp. 13°,5. Barom. 744mm,0.

	mm	
Colonne I............	2,9	
Tension de la vapeur *t*.	11,7	14,6
Pression..........		729,4

La liqueur acide a laissé $0^{gr},003$ de sel ammoniac renfermant $0^{gr},000961$ d'alcali :

	En volume.	En poids.	
	lit	gr	
Air jaugé à 0°, press. $0^{m},76$ (1).	56,059	72,82064	
Ammoniaque....................		0,00096	= 0,0000132
		72,82160	

Il paraîtrait qu'une plus forte humectation du sol, ce qui serait, au reste, fort naturel, a fait baisser la proportion de carbonate d'ammoniaque. Bien que les aspirations de l'air confiné aient eu lieu avec une grande lenteur, nous sommes loin de considérer, dans son ensemble, la méthode que nous avons suivie, comme donnant des résultats satisfaisants ; mais notre but était plutôt de prouver la présence des vapeurs ammoniacales que de les doser rigoureusement. L'air confiné dans la terre récemment fumée ne contenait pas d'acide sulfhydrique (hydrogène sulfuré) ; nous l'avons constaté, voici à quelle occasion. Lorsque nous commençâmes les recherches, objet de ce Mémoire, nous fîmes usage du sous-acétate de plomb pour doser l'acide carbonique ; l'extrême sensibilité de ce réactif justifiait ce choix, mais nous apprîmes bientôt, à notre grande surprise, nous pourrions même dire à nos dépens, car il y eut bien du temps perdu, que la dissolution de sous-acétate, excellente pour découvrir des traces d'acide carbonique, ne convenait aucunement pour doser cet acide. En effet, à peine un léger précipité était-il apparu dans l'éprouvette E, que la dissolution commençait à se troubler, non-seulement dans l'éprouvette E', mais bientôt aussi dans une troisième éprouvette placée à sa suite, et il arrivait que, malgré la

(1) *Expér.* n° 4 *bis*. — Air mesuré, $61^{l},50$. Temp. 13°. Barom. $740^{mm},0$.

	mm	
Colonne I.............	2,9	
Tension de la vapeur *t*..	11,4	14,3
Pression.........		725,7

lenteur du passage de l'air à travers le sous-acétate dissous, on perdait plus des deux tiers de l'acide carbonique qu'on aurait dû retenir, et qu'on a retenu en substituant l'eau de baryte au sel de plomb. Toutefois, comme le carbonate de plomb, formé par l'acide carbonique provenant du sol fumé, était d'un blanc parfait; que les dissolutions n'ont pas pris cette teinte sale que leur eût communiquée la plus petite quantité de sulfure métallique, nous en avons conclu qu'il n'y avait pas trace d'acide sulfhydrique dans l'air confiné que nous avons examiné.

§ VII. — *Expérience* n° 3 : *Air confiné dans un champ de carottes.*

Le champ, de même nature que celui dans lequel ont été faites les expériences précédentes, avait été fumé en octobre 1851; on l'a ensemencé au printemps de 1852. L'appareil, monté le 9 septembre, après une forte pluie, a fonctionné depuis midi jusqu'au lendemain à 6 heures du matin. Dans la nuit du 9 au 10, il a plu beaucoup; le tube *bc* prenait l'air à 35 centimètres de profondeur :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).....	15,521	20,1614
Carbonate de baryte, $1^{gr},419$ = ac. carb.	0,161	0,3180
	15,682	20,4794
Dans 100 parties d'air, acide carbonique.	1,03	1,55

Expérience n° 15. — Le 19 septembre, dans la même sole de carottes, on a posé le tube *bc* à quelque distance du point qu'il occupait dans l'expérience n° 3, mais toujours à 35 centimètres de profondeur. La terre était très-

(1) *Expér.* n° 3. — Air mesuré, $17^l,790$. Tempér. $15°,1$. Barom. $740^{mm},0$.

	mm	
Colonne I.............	11,0	
Colonne *a' a"*.........	16,5	
Tension de la vapeur *t*.	12,8	40,3
Pression........		699,7

humide :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).	9,018	11,7150
Carbonate de baryte, $0^{gr},754$ = ac. carb.	0,085	0,1690
	9,103	11,8840
Dans 100 parties d'air, acide carbonique..	0,93	1,42

L'analyse de l'air recueilli dans le ballon *d* a donné (2):

	I.	II.	Moy.	Sans ac. carbon.
Acide carbonique......	0,89	1,27	1,08	»
Oxygène.............	19,56	19,37	19,46	19,68
Azote...............	»	»	79,46	80,32
			100,00	100,00

Calculant la composition de l'air confiné en prenant l'acide carbonique dosé par la baryte, on a :

Acide carbonique.....	0,93	20,43
Oxygène............	19,50	
Azote..............	79,57	
	100,00	

On voit encore ici que la somme de l'acide carbonique et de l'oxygène ne représente pas 20,9.

Recherche de l'ammoniaque. — La liqueur acide dans laquelle $59^{lit},70$ d'air confiné avaient passé en 65 heures, n'a laissé qu'une trace de sel ammoniac.

(1) *Expér.* n° 15. — Air mesuré, $10^l,45$. Tempér. $16^o,5$. Barom. $740^{mm},0$.

	mm	
Colonne I.............	10,7	
Colonne *a' a"*.........	19,8	
Tension de la vapeur *t*..	14,0	44,5
Pression.........		695,5

(2)

	I.	II.
Air................	78,2	79,0
	77,5	78,0
CO^2..............	0,7	1,0
	62,2	62,7
Oxygène...........	15,3	15,3

§ VIII. — *Expérience* n° 5 : *Air confiné dans la terre végétale d'une vigne.*

Le 9 septembre, un appareil a été installé dans la vigne du Liebfrauenberg, dont le sol extrêmement sablonneux provient de la désagrégation du grès bigarré et du grès des Vosges. La pièce où le tube *bc* a été mis, à 33 centimètres de profondeur, n'a pas reçu de fumier depuis trois ans, cependant les ceps portaient une récolte moyenne. La terre était très-humide. L'aspirateur a coulé depuis 6 heures du soir jusqu'au lendemain 7 heures du matin :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).......	7,837	10,1803
Carbonate de baryte, $0^{gr},597$ = acide carb.	0,068	0,1338
	7,905	10,3141
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,86	1,22

Expérience n° 6. — Le 10 septembre, on a fait une seconde observation dans la vigne. L'aspiration a duré depuis 10 heures du matin jusqu'à 8 heures du soir :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (2)......	6,843	8,8891
Carbonate de baryte, $0^{gr},647$ = acide carb.	0,073	0,1450
	6,916	9,0341
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	1,06	1,61

(1) *Expér.* n° 5.— Air mesuré, $9^l,075$. Tempér. 15°,2 Barom. $740^{mm},0$.

	mm	
Colonne I.............	11,0	
Colonne $a' a''$.........	23,2	
Tension de la vapeur t.	13,0	47,2
Pression..........		692,8

(2) *Expér.* n° 6 — Air mesuré, $7^l,825$. Temp. 13 degrés. Barom. $740^{mm},0$.

	mm	
Colonne I..............	9,2	
Colonne $a' a''$..........	23,2	
Tension de la vapeur t..	11,4	43,8
Pression.......		696,2

L'air qui remplissait le ballon *d* a donné à l'analyse (1), après qu'on lui eut enlevé l'acide carbonique :

Oxygène..........	19,93
Azote............	80,07

Calculant la composition de l'air confiné en faisant intervenir l'acide carbonique dosé par la baryte, on a en volume :

Acide carbonique.....	1,06	20,78
Oxygène.......	19,72	
Azote....	79,22	
	100,00	

Le volume de l'acide et de l'oxygène réunis ne diffère que très-peu du volume de l'oxygène contenu dans l'air normal ; toutefois on remarquera qu'il est moindre.

Expérience n° 9. — *Recherche de l'ammoniaque.*

Du 12 au 15 septembre, on a fait passer, dans un appareil disposé à cet effet, en 69 heures, $56^{lit},10$ d'air pris dans la terre végétale de la vigne ; la température était de 16 degrés, le baromètre indiquait $738^{mm},0$. La liqueur acide n'a laissé qu'une trace de sel. C'est la dernière fois que nous mentionnerons la recherche de l'ammoniaque. En agissant sur 60 et même sur 120 litres d'air pris dans le sol, on constate bien la présence de cet alcali, mais la quantité de sel obtenu ne permet pas de la doser.

§ IX. — *Expérience* n° 7 : *Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air atmosphérique.*

La quantité moyenne d'acide carbonique que renferme l'atmosphère est fixée, par de nombreuses observations faites dans diverses régions du globe, à 4 parties pour 10 000 parties d'air, en volume. Nous avons cru devoir doser l'acide carbonique de l'atmosphère, non pas pour

(1)

Air privé d'acide carbonique..	219,8
	176,0
Oxygène....................	43,8

apporter de nouvelles données à celles que l'on possède déjà, mais simplement pour contrôler les résultats que nous obtenions avec nos appareils.

Le 10 septembre, à 10 heures du matin, l'appareil étant établi dans le champ de carottes où avaient été faites les expériences n° 3 et n° 15, on a ouvert l'aspirateur. L'air était pris par un tube effilé, à 2 mètres au-dessus du sol. L'écoulement a duré jusqu'au 12 septembre, à 8 heures du soir. Dans ces 58 heures on a :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression 0m,76 (1).....	55,469	72,0542
Carbonate de baryte, 0gr,121 = acide carb.	0,014	0,0271
	55,483	72,0813
Dans 10000 parties d'air..............	2,5	3,7

En septembre et octobre de l'année 1843, par un temps pluvieux, nous avons trouvé dans l'air de Paris et d'Andilly, près Montmorency, en volume, de 2,9 à 4 d'acide dans 10000 parties d'air (2).

Expérience n° 19. — Il était curieux d'examiner si l'air pris, non plus à 2 mètres de hauteur au-dessus du champ, mais à la surface même du sol, contiendrait plus d'acide carbonique, l'analyse ayant constaté 1 pour 100 de cet acide dans l'air confiné dans la terre de la sole de carottes.

Du 22 au 26 septembre, on a fait passer dans l'eau de baryte :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression 0m,76 (3)....	111,619	144,9931
Carbonate de baryte, 0gr,236 = ac. carb.	0,027	0,0529
	111,646	145,0460
Dans 10000 parties d'air, acide carbon..	2,4	3,6

L'air pris à la surface ne renfermait donc pas plus d'acide

(1) Air mesuré, 59lit,70. Tempér. 13°,1. Barom. 740mm,0.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 470.

(3) Air mesuré, 119lit,40. Tempér. 13°,2. Barom. 744mm,8.

carbonique que celui puisé à 2 mètres au-dessus du sol. Nous devons cependant consigner ici cette circonstance, que pendant toute la durée de l'aspiration, le vent a été très-fort.

§ X. — *Expérience* n° 11 : *Air confiné dans la terre végétale d'une forêt.*

La forêt de Gœrsdorff, où nous avons placé un appareil, est sur le grès des Vosges; le sol est sablonneux et très-abondant en blocs de grès de toute dimension. Nous avons observé, à quelque distance de l'ancien monastère du Liebfrauenberg; en ce point le sous-sol consiste en un loam de plusieurs mètres de puissance. L'expérience a été commencée le 14 septembre, par un temps pluvieux, on l'a continuée jusqu'au 15, à 10 heures du matin. L'air était puisé à 35 centimètres de profondeur :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1)........	7,733	10,0452
Carbonate de baryte, $0^{gr},577$ = acide carb.	0,065	0,1293
	7,798	10,1745
Dans 100 parties d'air, acide carbonique..	0,83	1,27

Expérience n° 12. — Le 16 septembre, à 3 heures de l'après-midi, on a commencé un second dosage; le 17, à 7 heures du matin, on a eu :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (2).......	7,877	10,2322
Carbonate de baryte, $0^{gr},613$ = acide carb.	0,069	0,1374
	7,946	10,3696
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,87	1,32

(1) *Expér.* n° 11.— Air mesuré, $8^{lit},70$. Temp. 16 degrés. Bar. $739^{mm},7$.

	mm	
Colonne I..............	11,0	
Colonne a' a''.........	0,0	
Tension de la vapeur t...	13,6	24,6
Pression..............		715,1

(2) *Expér.* n° 12.— Air mesuré, $8^{lit},70$. Temp. 12 degrés. Bar. $740^{mm},0$.

	mm	
Colonne I..............	11,0	
Colonne a' a''..........	0	
Tension de la vapeur t..	10,7	21,7
Pression.........		718,3

L'air du ballon *d* a fourni à l'analyse (1) :

		Air privé d'ac. carbon.
Acide carbonique.......	0,92	»
Oxygène..............	19,59	19,77
Azote................	79,49	80,23
	100,00	100,00

Introduisant l'acide carbonique dosé par la baryte (*expérience* n° 12), on a pour la composition, en volume, de l'air confiné dans la terre végétale de la vigne :

Acide carbonique......	0,87	20,48
Oxygène..............	19,61	
Azote................	79,52	
	100,00	

Expérience n° 16. — Le loam, sous-sol de la forêt, est un mélange de sable et d'argile; aussi l'utilise-t-on dans les constructions, suivant la nature de l'élément qui y domine. Le 21 septembre, nous avons établi un de nos appareils sur un talus formé au pied d'un escarpement de loam délité qu'on exploite comme terre à four. Le tube *bc* prenait l'air à 35 centimètres; comme toujours, on l'avait enfoui la veille.

De 8 heures du matin à 6 heures du soir, par un assez beau temps, le vent soufflant avec force, on a jaugé :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0 degré, pression $0^m,76$ (2).	7,169	9,3125
Carbonate de baryte, $0^{gr},504$............	0,057	0,1129
	7,226	9,4254
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,79	1,20

(1)

Air............	86,8
	86,0
CO^2............	0,8
	69,0
	17,8
Oxygène........	17,0

(2) *Expér.* n° 16. — Air mesuré, $7^l,900$. Tempér. 12°,2. Barom. 742^{mm}.

	mm	
Colonne I.............	9,9	
Colonne *a' a''*.........	0,8	
Tension de la vapeur *t*..	10,8	21,5
Pression........		20,5

c'est-à-dire, à très-peu près, autant que dans l'air de la terre végétale supportée par le loam. Dans l'air du ballon *d*, l'analyse eudiométrique a indiqué (1) :

		Air privé d'ac. carbon.
Acide carbonique.......	1,00	»
Oxygène...........	19,63	19,82
Azote...............	79,37	80,18
	100,00	100,00

En prenant l'acide carbonique dosé par la baryte :

Acide carbonique......	0,79	20,45 (acide carbonique + oxygène)
Oxygène.............	19,66	
Azote...............	79,55	
	100,00	

Expérience n° 29. — Le loam sur lequel l'expérience n° 16 avait été faite se présentait en talus disposé au bas d'un escarpement, et formait ainsi un sol meuble où se trouvaient mêlés du sable amené par les pluies et de la terre végétale de la forêt provenant d'éboulements. Il convenait de faire une nouvelle observation en puisant l'air dans le loam en place. A cet effet, on a pratiqué une excavation à l'aide d'une pioche, car le dépôt est assez fortement comprimé pour résister à l'action de la pelle. Le tube *bc* a été fixé dans l'excavation qu'on a remplie avec les déblais. La pomme d'arrosoir se trouvait enfouie à 40 centimètres. Le 4 octobre, le temps étant très-beau, l'appareil a commencé à fonctionner à 7 heures du matin. A 3 heures et demie de l'après-midi, on avait fait passer

(1)

Air............	80,0
	79,2
CO^2	0,8
	63,5
	16,5
Oxygène .	15,7

dans l'eau de baryte :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).......	3,986	5,1778
Carbonate de baryte, $0^{gr},427$ = acide carb.	0,048	0,0957
	4,034	5,2735
Dans 100 parties d'air, acide carbonique....	1,19	1,81

Expérience n° 31. — Cependant il restait un scrupule sur le résultat de l'expérience précédente, par la raison que l'excavation où se trouvait la prise d'air avait été comblée avec des déblais qui étaient restés en contact avec la terre végétale.

Afin d'éviter l'influence que pouvait avoir la terre de la forêt, on creusa, à l'aide d'un fleuret de mineur, un trou de 45 centimètres de profondeur, à $1^m,4$ au-dessous du sol végétal. Puis, après avoir introduit un tube de plomb ayant un diamètre intérieur d'un millimètre, on bourra le trou avec des débris de loam. L'appareil fut adapté au tube de plomb.

Le 24 octobre, à midi, le tube étant placé dans le loam depuis 18 heures, on aspira avec une extrême lenteur. Le lendemain 25, on avait mesuré :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (2).......	7,795	10,1257
Carbonate de baryte, $0^{gr},322$ = acide. carb	0,036	0,0722
	7,831	10,1979
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,46	0,71

(1) *Expér.* n° 29. — Air mesuré, $4^l,450$. Tempér. 13 degrés. Barom. $742^{mm},2$.

	mm	
Colonne I.............	9,6	
Colonne a' a''..........	8,1	
Tension de la vapeur t..	11,4	29,1
Pression............		713,1

(2) *Expér.* n° 31. — Air mesuré, $8^l,60$. Tempér. $11^o,8$. Barom. $735^{mm},8$.

	mm	
Colonne I.................	6,6	
Colonne a' a''..............	0,0	
Tension de la vapeur t......	10,6	17,2
Pression........		718,6

Ces deux derniers résultats, conformes à celui fourni par l'expérience n° 16, montrent dans l'air enfermé dans les pores du loam argileux, une proportion d'acide carbonique incomparablement plus forte que dans l'atmosphère. Dans l'état de compression où il se trouve sous le sol de la forêt, le loam est à peine accessible à l'action de l'air extérieur, les racines des arbres ne le pénètrent même que difficilement. Aussi, peut-on se demander quelle serait la constitution de l'air confiné du loam, si ce dépôt était ameubli au même degré que la terre végétale. C'est pour répondre à cette question qu'on a disposé l'expérience suivante.

Expérience n° 27. — On a rempli une caisse d'une capacité approchant de 2 mètres cubes, avec du loam; l'extrémité du tube *bc* occupait le centre de la masse qui se trouvait moins tassée que l'est ordinairement le sol forestier. Le 3 octobre, pendant la pluie, on a aspiré depuis 6 heures du matin jusqu'à midi; il a été mesuré :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).	4,1391	5,3768
Carbonate de baryte, $0^{gr},033$ = acide carb.	0,0037	0,0074
	4,1428	5,3842
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,089	0,14

Encore deux ou trois fois autant qu'il s'en trouve dans l'air atmosphérique, et il fallait que cela arrivât, puisque l'air compris dans les pores du loam, en se mêlant à l'air normal logé entre les fragments, apportait une bien plus forte proportion d'acide carbonique.

§ XI. — *Air confiné dans le sable.* — L'acide carbo-

---

(1) *Expér.* n° 27. — Air mesuré, $4^l,95$. Temp. 13°,5. Barom. $737^{mm},6$.

	mm	
Colonne I.............	8,4	
Colonne a' a''..........	20,6	
Tension de la vapeur t..	11,8	40,8
Pression..........		696,8

nique est au nombre des gaz que les eaux courantes comme les eaux de sources tiennent en dissolution ; l'eau de pluie n'en est pas exempte ; il est facile de s'en assurer en y versant quelques gouttes d'une solution de sous-acétate de plomb ; au bout d'un instant, on voit apparaître un léger précipité de carbonate. Ce fait bien établi, il était permis de voir dans l'eau dont le sol est toujours plus ou moins imbibé, l'origine de l'acide carbonique ; il y a même des raisons pour croire que l'eau, quand elle est absorbée par un corps poreux, laisse échapper des gaz pour lesquels elle n'a d'ailleurs qu'une assez faible affinité. Ces réflexions étaient surtout suggérées par cette circonstance, que le loam, extrêmement pauvre en détritus de matières organiques, avait néanmoins fourni un air confiné aussi riche en acide carbonique que le terrain de la forêt. Il est vrai que les eaux du sol forestier s'infiltrent continuellement dans leur sous-sol perméable, et puis, comme on le verra dans la suite de ce Mémoire, si *l'atmosphère* du loam est aussi chargée d'acide carbonique que celle de la terre fertile qu'il supporte, cette atmosphère est beaucoup plus limitée. Quoi qu'il en soit, si l'eau d'imbibition possédait l'influence que nous lui avons supposée, l'air enfermé dans un sable stérile, pourvu que ce sable fût mouillé, contiendrait autant de gaz acide que l'air extrait de la terre végétale : nous avons cru devoir examiner s'il en était ainsi.

Expérience n° 20. — Les eaux pluviales arrachent aux montagnes arénacées des Vosges, du sable siliceux qu'elles déposent ensuite sur les pentes moins rapides. Ce sable est mis en tas pour être utilisé à la préparation du mortier, à l'ensablement des allées de jardin. C'est dans un de ces tas, exposés à toutes les intempéries depuis plus de deux mois, que nous avons pris 2 mètres cubes de sable humide pour remplir la caisse où était placé le loam dans l'expérience n° 27. Le 23 septembre, l'aspirateur a fonctionné depuis 2 heures de l'après-midi, jusqu'au lende-

main à la même heure :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression 0m,76 (1)......	26,550	34,4885
Carbonate de baryte, 0gr,258 = ac. carb.	0,029	0,0578
	26,579	34,5463
Dans 100 parties d'air, acide carbonique..	0,11	0,17

Expérience n° 26. — Comme l'aspirateur avait puisé 27 litres d'air dans un volume de sable humide très-réduit, si on le compare à celui sur lequel on agit quand on opère en pleine terre, on a fait, le 2 octobre, une nouvelle observation en aspirant l'air avec plus de lenteur afin d'atténuer davantage les effets de l'air extérieur. Le sable provenait d'un autre tas. De 6 heures du matin à 1 heure de l'après-midi :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression 0m,76 (2)......	3,8802	5,0404
Carbonate de baryte, 0gr,067 = ac. carbon.	0,0076	0,0150
	3,8878	5,0554
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,19	0,29

On voit que l'air interposé entre les particules du sable humide ne contient pas au delà de trois à quatre fois autant d'acide carbonique que l'atmosphère normale. Nous

(1) *Expér.* n° 20 — Air mesuré, 30l,30. Temp. 17°,5. Barom. 746mm,7.

	mm	
Colonne I.............	10,3	
Colonne a' a".........	12,9	
Tension de la vapeur t..	14,9	38,1
Pression..........		708,6

(2) *Expér.* n° 26.—Air mesuré, 4l,46. Temp. 15 degrés. Barom. 739mm,3.

	mm	
Colonne I..............	7,3	
Colonne a' a"...........	21,7	
Tension de la vapeur t...	12,8	41,8
Pression............		697,5

ajouterons que le sable sur lequel ont porté ces observations n'est pas absolument exempt de matières organiques, bien que les pluies lui en aient enlevé la plus grande partie; il n'est donc pas permis d'affirmer que les 2 millièmes d'acide ne résultent pas de la décomposition ou de la combustion de cette matière, dont les effets ne sauraient être l'objet d'un doute, comme l'ont prouvé les expériences faites sur la terre récemment fumée, et comme l'établit encore de la manière la plus nette, l'observation que nous allons rapporter.

Expérience n° 24. — Le sable humide, dont l'air n'avait donné que 1 à 2 millièmes de gaz acide carbonique, fut amendé, dans la caisse même qui le renfermait, avec du fumier. L'opération eut lieu le 24 septembre; cinq jours après, le 30, à 8 heures du soir, on mit en train l'aspirateur; le 1er octobre, à 8 heures du matin, il y avait de mesuré, par une pluie abondante :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0 degré, pression $0^{m},76$ (1)...	3,866	5,0219
Carbonate de baryte, $0^{gr},334$ = ac. carbon.	0,038	0,0748
	3,904	5,0967
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,97	1,47

c'est-à-dire plus de six fois autant qu'avant l'introduction de l'engrais, et vingt-quatre fois autant que dans l'air atmosphérique.

L'air recueilli dans le ballon *d* a donné à l'analyse (2) :

(1) *Expér.* n° 24.— Air mesuré, $4^{l},400$. Temp. $10^{o},5$ Barom. $738^{mm},8$.

	mm	
Colonne I..............	9,6	
Colonne *a' a''*..........	25,4	
Tension de vapeur *t*.....	10,3	45,3
Pression..........		693,5

(2)

Air....................	332
	327
CO^2....................	5
	262
	70
Oxygène.............	65

		Air privé d'ac. carb.
Acide carbonique.....	1,51	»
Oxygène..............	19,58	19,88
Azote................	78,91	80,12
	100,00	100,00

Calculant la composition avec l'acide dosé par la baryte :

Acide carbonique	0,97	20,66
Oxygène...............	19,69	
Azote.................	79,34	
	100,00	

Expérience n° 30. — Ces observations seraient restées incomplètes si nous n'avions pu les faire dans un gisement de sable qu'on observe sur la route du Liebfrauenberg à Lembach, dans la forêt de Gœrsdorff et à moins de 1 kilomètre du point où nous avions opéré sur le loam. Le tube de plomb a été introduit à 45 centimètres, dans un trou de mine, et à $1^m,4$ au-dessous de la terre végétale. Le sable était humide, mais il ne laissait pas suinter d'eau.

Le 21 octobre, le tube en plomb étant en place depuis vingt-quatre heures, l'aspirateur a fonctionné de 9 heures du matin à 6 heures du soir :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1)........	3,322	4,3153
Carbonate de baryte, $0^{gr},070$ = ác. carbon.	0,008	0,0157
	3,330	4,3310
Dans 100 parties d'air, acide carbonique.....	0,24	0,36

Expérience n° 32. — Le 26 octobre, on fit une seconde observation dans le sable. Le tube en plomb fut introduit

(1) *Expér.* n° 30. — Air mesuré, $3^{lit},65$. Temp. $10°,3$. Barom. $744^{mm},4$.

	mm	
Colonne I.............	6,6	
Colonne a' a''............	10,3	
Tension de la vapeur t...	9,7	26,6
Pression..............		717,8

dans l'alluvion, toujours à $1^m,4$ au-dessous de la terre végétale, mais à 1 mètre de distance du point où il avait pris l'air dans l'expérience n° 30.

De 9 heures du matin à 5 heures du soir, on a mesuré :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0 degré, pression $0^m,76$ (1)..	3,281	4,2620
Carbonate de baryte, $0^{gr},075$ = ac. carbon.	0,008	0,0168
	3,289	4,2782
Dans 100 parties d'air, acide carbonique....	0,24	0,39

Il résulte de ces deux dernières expériences qu'il y a, dans l'air interposé dans le sable en place, plus d'acide carbonique que dans l'air du sable ameubli et depuis longtemps exposé à l'action immédiate de l'atmosphère. Cela est tout simple; mais, ce qui l'est moins, c'est que la proportion de cet acide soit notablement plus faible que celle que nous avons constatée à plusieurs reprises dans le loam. Cependant le sable quartzeux, comme sous-sol de la forêt de Gœrsdorff, est, en quelque sorte, la continuation du loam. L'un et l'autre appartiennent, suivant un très-habile géologue, M. Daubrée, à une alluvion moderne, dont le dépôt est évidemment postérieur aux dernières dislocations des Vosges.

§ XII. — *Air confiné dans la terre d'une culture d'asperges.*

Expérience n° 18. — Des observations faites sur un carré d'asperges du potager du Liebfrauenberg, montrent de nouveau l'influence presque immédiate de l'engrais sur le développement de l'acide carbonique.

---

(1) *Expér.* n° 32. — Air mesuré, $3^{lit},65$. Temp. 10°. Barom. $734^{mm},0$.

	mm	
Colonne I..............	6,0	
Colonne *a' a''*..........	10,3	
Tension de la vapeur *t*...	9,5	25,8
Pression..............		708,2

Les asperges n'avaient pas reçu de fumier depuis l'automne de l'année dernière. Le 22 septembre, lorsque les tiges furent coupées, on plaça un appareil qui fonctionna depuis 4 heures de l'après-midi jusqu'au lendemain 8 heures du matin. Le temps s'est maintenu au beau :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à o degré, pression $0^m,76$ (1)	12,956	16,8298
Carbonate de baryte, $0^{gr},859$ = ac. carb.	0,097	0,1925
	13,053	17,0223
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,74	1,13

On a trouvé dans l'air du ballon *d* (2) :

		Air sans l'ac. carb.
Acide carbonique....	1,47	»
Oxygène...........	18,88	19,16
Azote.............	79,65	80,84
	100,00	100,00

Prenant l'acide dosé par la baryte :

Acide carbonique.......	0,74	} 19,76
Oxygène..............	19,02	
Azote................	80,24	
	100,00	

Expérience n° 25. — Le 25 septembre, le carré d'asperges fut recouvert de fumier qu'on enterra, comme de coutume, à une demi-profondeur de bêche. Le 30, on fit fonctionner un appareil, le tube *bc* prenant l'air à 30 centi-

(1) *Expér.* n° 18.—Air mesuré, $14^{lit},100$. Temp. $7°,5$. Barom. $753^{mm},4$.

	mm	
Colonne I..............	9,5	
Colonne *a' a''*..........	18,4	
Tension de la vapeur *t*..	8,0	35,9
Pression...............		717,5

(2)

Air...........	339
	334
CO^2...........	5
	270
	69
Oxygène......	64

mètres au-dessous de la surface. L'aspirateur, ouvert à 2 heures de l'après-midi, fut fermé, le 1er octobre, à 11h.30m :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1)........	5,451	7,0809
Carbonate de baryte, $0^{gr},417$ = ac. carbon	0,047	0,0934
	5,498	7,1743
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,85	1,30

L'air qui remplissait le ballon *d* était composé de (2) :

	I.	II.	Moyenne.	Air sans l'ac. carb.
Acide carbonique.	1,18	1,66	1,42	»
Oxygène........	19,56	19,06	19,31	19,58
Azote...........	»	»	79,27	80,42
			100,00	100,00

Il y a, on le voit, une différence très-considérable entre la proportion d'acide carbonique trouvée par l'analyse eudiométrique et celle résultant du dosage par la baryte. A cette occasion, nous ferons remarquer que la détermination de 0,01 à 0,02 de cet acide, quand elle est faite dans un tube gradué, ne saurait être bien exacte. En effet, une erreur de lecture d'une division, dans le cas particulier qui nous occupe, et suivant le sens dans lequel elle serait commise, donnerait pour l'analyse I : 1,47 ou 0,88 d'acide. Cela provient de ce qu'une division de tube représente une

(1) *Expér.* n° 25. — Air mesuré, $6^{lit},100$. Temp. 13°. Barom. $738^{mm},8$.

	mm	
Colonne I.............	10,0	
Colonne *a' a''*...........	5,9	
Tension de la vapeur *t*...	11,4	27,3
Pression...........		711,5

(2)

	I.	II.
Air.............	340,0	362
	336,0	356
CO^2............	4,0	6
	269,5	287
	70,5	75
Oxygène.........	66,5	69

forte fraction du gaz acide carbonique que contient l'air. Dans le dosage par la baryte, où l'on opère toujours sur plusieurs litres de gaz confiné, une erreur de 1 centigramme sur le carbonate n'affecterait pas le résultat d'une manière sensible, par la raison que ce poids équivaut seulement à 1 centimètre cube, soit, pour l'expérience n° 25, à $\frac{1}{47}$ du volume du gaz acide carbonique renfermé dans l'air examiné. L'évaluation fournie par l'analyse eudiométrique ne doit donc être acceptée que comme un contrôle du résultat donné par la baryte. Par conséquent, nous considérerons l'air confiné comme composé de :

Acide carbonique....	0,85	20,26
Oxygène..........	19,41	
Azote........... ..	79,74	
	100,00	

Ainsi, par l'influence du fumier, l'acide carbonique a été porté de 0,75 pour 100 à 0,86. La totalité de l'effet de l'engrais était loin d'être produite comme on s'en est assuré par une nouvelle observation.

Expérience n° 28. — Afin que le fumier ait le temps d'agir, nous avons laissé passer huit jours avant de faire une nouvelle observation dans le carré d'asperges. Le 3 octobre, par une pluie continue accompagnée d'un vent extrêmement fort, l'aspirateur a coulé depuis 6 heures du matin jusqu'à 6 heures du soir :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression 0m,76 (1)........	4,797	6,2313
Carbonate de baryte, 0gr,664 = ac. carbon.	0,075	0,1488
	4,872	6,3801
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	1,54	2,33

(1) *Expér.* n° 28.— Air mesuré, 5lit,300. Tempér. 10°. Barom. 738mm,8.

	mm	
Colonne I...............	9,6	
Colonne *a' a''*..........	6,6	
Tension de la vapeur *t*...	9,5	25,7
Pression................		713,1

L'air du ballon *d* renfermait (1) :

		Air sans l'ac. carbon.
Acide carbonique....	1,79	»
Oxygène...........	18,75	19,09
Azote.............	79,46	80,91
	100,00	100,00

Prenant le dosage par la baryte :

Acide carbonique......	1,54	20,34
Oxygène..............	18,80	
Azote................	79,66	
	100,00	

Depuis l'observation du 22 septembre, la proportion d'acide carbonique avait doublé.

§ XIII. — *Expérience* n° 13 : *Air confiné dans un sol abondant en humus.*

Dans une excavation pratiquée dans le jardin, on a déposé du bois pourri, du terreau ramassé dans les arbres décrépits de la forêt. En hiver, ce mélange a été arrosé plusieurs fois avec de l'eau de fumier. C'est dans cette sorte de compost que sont placés des *fuchsia* pendant la belle saison. L'épaisseur du terrain est de 40 centimètres, l'air a été pris à 35 centimètres.

Le 16 septembre, par un temps pluvieux, on a placé un appareil. L'écoulement a duré depuis 6 heures du soir jusqu'au lendemain à la même heure :

(1)

Air.............	336
	330
CO^2............	6
	267
	69
Oxygène.........	63

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^{m},76$ (1)......	7,017	9,1151
Carbonate de baryte, $2^{gr},337$ = ac. carbon.	0,265	0,5237
	7,282	9,6388
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	3,64	5,43

L'air du ballon *d* a donné (2) :

	I.	II.	Moyenne.	Air sans l'ac. carb.
Acide carbonique.	3,95	3,70	3,83	»
Oxygène........	16,45	16,40	16,43	17,07
Azote...........	»	»	79,74	82,93
			100,00	100,00

Avec l'acide dosé par la baryte, on a :

Acide carbonique	3,64	20,09
Oxygène...............	16,45	
Azote.................	79,91	
	100,00	

Comme on devait le prévoir, l'air confiné dans un terrain extrêmement riche en humus contenait une très-forte proportion de gaz acide carbonique, et il est hors de doute, d'après les résultats de l'analyse eudiométrique, qu'en péné-

(1) *Expér.* n° 13.— Air mesuré, $8^{lit},026$. Temp. 12°. Bar. $740^{mm},5$.

	mm	
Colonne I...............	14,5	
Colonne *a' a''*...........	21,7	
Tension de la vapeur *t*...	10,7	46,9
Pression........		693,6

(2)

	I.	II.
Air............	76,0	94,5
	73,0	91,0
CO^2............	3,0	3,5
	60,5	75,5
	13,5	19,0
Oxygène........	12,5	15,5

trant dans la terre où étaient plantés les *fuchsia*, l'oxygène de l'atmosphère n'a pas seulement brûlé le carbone, mais aussi l'hydrogène de la matière organique dont le sol était presque entièrement formé.

§ XIV. — *Expérience* n° 17 : *Air confiné dans une sole de betteraves.*

Le champ qui avait été fumé en automne est situé dans la vallée de la Saüer. C'est une terre assez forte placée sur les débris du müschelkalk. Le tube *bc* était enfoui depuis 24 heures à 40 centimètres de profondeur, entre quatre betteraves.

Le 22 septembre, de 9 heures du matin à 5 heures du soir :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^m,76$ (1).......	5,037	6,5431
Carbonate de baryte, $0^{gr},388$ = ac. carbon.	0,044	0,0870
	5,081	6,6301
Dans 100 parties d'air, acide carbonique....	0,87	1,31

Air reçu dans le ballon *d* (2) :

		Air sans l'ac. carbon.
Acide carbonique...	0,88	»
Oxygène..........	19,71	19,88
Azote............	79,41	80,12
	100,00	100,00

---

(1) *Expér.* n° 17. — Air mesuré, $5^{lit},470$. Temp. 13°. Bar $761^{mm},1$

	mm	
Colonne I............	10,0	
Colonne *a' a''*.........	6,6	
Tension de la vapeur *t*.	11,4	28,0
Pression..........		733,1

(2)

Air.................	340
	337
CO^2...............	3
	270
	70
Oxygène..............	67

Acide carbonique dosé par la baryte.	0,87	20,58
Oxygène	19,71	
Azote	79,42	
	100,00	

§ XV. — *Expérience* n° 21 : *Air confiné dans la terre d'une luzernière.*

Le 25 septembre, dans cette luzernière établie depuis cinq ans sur un terrain voisin et analogue à celui du champ de betteraves, un appareil a mesuré, de 8 heures du matin à 4 heures du soir :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air à 0 degré, pression $0^m,76$ (1)	8,140	10,5739
Carbonate de baryte, $0^{gr},582$ = ac. carbon.	0,066	0,1304
	8,206	10,7043
Dans 100 parties d'air, acide carbonique	0,80	1,22

L'air du ballon *d* était composé de (2) :

	I.	II.	Moyenne.	Air sans l'acide.
Acide carbonique.	1,18	0,95	1,06	»
Oxygène	20,06	20,00	20,03	20,21
Azote	»	»	78,91	79,79
			100,00	100,00

(1) *Expér.* n° 21. — Air mesuré, $8^{lit},650$. Temp. 16°. Bar. $754^{mm},1$.

	mm	
Colonne I	9,6	
Colonne *a' a''*	0,0	
Tension de la vapeur *t*	13,6	23,2
Pression		730,9

(2)

Air	339	316
	335	313
CO^2	4	3
	267	250
	72	66
Oxygène	68	63

Par le dosage par la baryte :

Acide carbonique.....	0,80	20,84
Oxygène.	20,04	
Azote...............	79,16	
	100,00	

§ XVI. — *Expérience* n° 23 : *Air confiné dans la terre d'un champ de topinambours.*

Les topinambours n'avaient pas reçu de fumier depuis le printemps de l'année dernière. La terre est extrêmement forte ; l'argile y domine. La végétation avait une belle apparence. Le 29 septembre, de 10 heures du matin à 5 heures du soir, on a mesuré :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air à 0 degré, pression $0^{m},76$ (1).........	4,191	5,4441
Carbonate de baryte, $0^{gr},248$ = acide carb.	0,028	0,0556
	4,219	5,4997
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	0,66	1,01

Air du ballon *d* (2) :

		Air sans ac. carb.
Acide carbonique......	0,72	»
Oxygène.............	19,97	20,12
Azote...............	79,31	79,88
	100,00	100,00

(1) *Expér.* n° 23. — Air mesuré, $4^{lit},750$. Temp. 15°. Bar. $739^{mm},2$.

	mm	
Colonne I.............	9,6	
Colonne *a' a''*..........	9,6	
Tension de la vapeur *t*..	12,8	32,0
Pression........		707,2

(2)

Air..................	348,0
	345,5
CO^2................	2,5
	276,0
	72,0
Oxygène............	69,5

Acide carbonique dosé par la baryte	0,66	20,65
Oxygène	19,99	
Azote	79,35	
	100,00	

§ XVII. — *Expérience* n° 22 : *Air confiné dans la terre d'une prairie.*

Le 26 septembre, par un beau temps, l'appareil a été établi dans une prairie située dans le fond de la vallée de la Saüer. A cause de la grande humidité du sol, le foin récolté est de qualité inférieure, mais la terre est très-fertile, comme on a eu l'occasion de s'en convaincre par un essai de culture de houblon. De 10 heures du matin à 5 heures du soir :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air : à 0 degré, pression $0^{m},76$ (1)	5,909	7,6758
Carbonate de baryte, $0^{gr},954$ = acide carb.	0,108	0,2138
	6,017	7,8896
Dans 100 parties d'air, acide carbonique...	1,79	2,71

Air du ballon *d* (2) :

	I.	II.	Moy.	Air sans l'ac. carbon.
Acide carbonique.	1,86	2,29	2,07	»
Oxygène........	19,25	19,14	19,19	19,76
Azote	»	»	78,74	80,40
			100,0	100,00

(1) *Expér.* n° 22.— Air mesuré, $6^{lit},600$. Temp. 17°. Bar. $752^{mm},5$.

	mm	
Colonne I................	10,0	
Colonne *a' a"*............	5,2	
Tension de la vapeur *t*...	14,5	29,7
Pression........		722,8

(2)

	I.	II.
Air..............	322	350
	316	342
CO^2............	6	8
	254	275
	68	75
Oxygène.........	62	67

Avec l'acide dosé par la baryte :

Acide carbonique.....	1,79	21,20
Oxygène............	19,41	
Azote..............	78,80	
	100,00 (1)	

§ XVIII.— *Expérience* n° 33 : *Air confiné dans la terre d'une serre chaude.*

Nous avons établi un de nos appareils dans la serre des palmiers du Jardin des Plantes, pour rechercher si l'air de la terre des baches contenait autant d'acide carbonique que celui que nous avions puisé dans le sol des champs. Toutefois, nous ferons observer qu'à part la température, les conditions ne sont pas favorables au développement de cet acide. En effet, la terre dont l'épaisseur est de $2^m,50$, n'a pas reçu d'engrais depuis dix ans ; c'est un mélange de terre ordinaire et de terre de bruyère qu'on arrose fort rarement, afin d'activer le moins possible la végétation ; autrement, les palmiers atteindraient bientôt des dimensions qui ne permettraient plus de les abriter dans la serre.

Le tube *bc* avait été enfoui à 40 centimètres dans le sol, 20 heures avant qu'on commençât l'expérience. Le 29 octobre, de 10 heures du matin au 30 octobre à midi, on a mesuré :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0 degré, pression $0^m,76$ (2)..	6,908	8,9736
Carbonate de baryte, $0^{gr},591$ = acide carbon.	0,067	0,1324
	6,975	9,1060
Dans 100 parties d'air, acide carbonique....	0,97	1,45

(1) Un thermomètre placé dans le sol d'un jardin, à 40 centimètres de profondeur, a marqué, durant le cours de nos expériences, de $15^o,2$ à $17^o,2$.

(2) *Expér.* n° 33. — Air $7^{lit},75$. Tempér. $17^o,4$. Barom. $758^{mm},8$.

	mm	
Colonne I................	9,2	
Colonne *a' a''*...........	14,0	
Tension de la vapeur *t*....	14,8	38,0
Pression........		720,8

Air recueilli dans le ballon *d* (1) :

	I.	II.	Moy.	Air sans l'ac. carb.
Acide carbonique.	1,42	1,41	1,41	»
Oxygène........	19,43	19,72	19,58	19,85
Azote...........	»	»	79,01	80,15
			100,00	100,00

Avec l'acide dosé par la baryte :

Acide carbonique......	0,97	20,63
Oxygène.............	19,66	
Azote...............	79,37	

Expérience n° 34.—Le 1er novembre, une nouvelle observation, commencée à 3 heures de l'après-midi, a été terminée le 3 novembre, à 10 heures du matin. On a mesuré :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0 degré, pression $0^{m},76$ (2).	10,709	13,9120
Carbonate de baryte, $0^{gr},946$ = ac. carb.	0,107	0,2120
	10,816	14,1240
Dans 100 parties d'air, acide carbonique..	0,99	1,50

(1)

	I.	II.
Air.............	211	213
	208	210
CO^2............	3	3
	167	168
	44	45
Oxygène.........	41	42

(2) *Expér.* n° 34. — Air 12 litres. Températ. $19^{o},1$. Barom. $758^{mm},7$.

	mm	
Colonne I...............	9,6	
Colonne a' a''...........	7,0	
Tension de la vapeur t...	16,4	33,0
Pression........		725,7

Air recueilli dans le ballon *d* (1) :

Acide carbonique.....	1,43	
Oxygène............	19,52	déduction faite de l'acide car-
Azote..............	79,05	bonique 19,81.
	100,00	

Prenant l'acide dosé par le carbonate :

Acide carbonique......	0,99	20,60
Oxygène.............	19,61	
Azote...............	79,40	
	100,00	

Expérience n° 35. — Elle a été faite à la même place, le 5 novembre. La terre a été fortement arrosée le 3 et le 4 novembre, de manière à faire pénétrer l'humidité à la profondeur de 50 centimètres environ. Nous avons pensé qu'il y aurait de l'intérêt à examiner si, sous l'influence de l'eau, la proportion d'acide carbonique serait plus grande que dans les deux expériences antérieures, où la terre était très-sèche. L'aspiration, commencée à $1^h 30^m$, a cessé le 6 novembre à $3^h 30^m$ du soir.

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0° et à la pression $0^m,76$ (2).	13,579	17,6401
Carbonate de baryte, $1^{gr},364$ = ac. carb.	0,154	0,3057
	13,733	17,9458
Dans 100 parties d'air, acide carbonique.	1,12	1,70

(1)

Air..............	210
	207
CO^2.............	3
	166
	44
Oxygène..........	41

(2) *Expér.* n° 35. — Air $15^{lit},05$. Tempér. $19°,5$. Barom. $763^{mm},6$.

	mm	
Colonne I.............	9,9	
Colonne a' a''.........	2,2	
Tension de la vapeur t..	16,8	28,9
Pression..........		734,7

Air recueilli dans le ballon *d* (1) :

	I.	II.	Moyenne.	Air sans l'ac. carbon.
Acide carbonique.	2,01	1,82	1,91	»
Oxygène........	18,95	18,70	18,82	19,19
Azote..........	»	»	79,27	80,81
			100,00	100,00

Calculant la composition de l'air confiné en faisant intervenir l'acide carbonique dosé par la baryte, on a, en volume :

Acide carbonique.....	1,12	20,09
Oxygène............	18,97	
Azote..	79,91	
	100,00	

Expérience n° 36. — Le 11 novembre, une nouvelle observation, commencée à 10 heures du matin, a été terminée le 12 novembre à 1 heure de l'après-midi. On a eu pour résultats :

	En volume.	En poids.
	lit	gr
Air ramené à 0°, et à pression 0m,76 (2)..	7,348	9,5444
Carbonate de baryte, 0gr,788 = ac. carbon.	0,089	0,1766
	7,437	7,7210
Dans 100 parties d'air, acide carbonique..	1,20	1,82

(1)

	I.	II.
Air..........	248	246,5
	243	242,0
CO^2.........	5	4,5
	196	196,0
	52	50,5
Oxygène......	47	46,0

(2) *Expér.* n° 36. — Air 8lit,25. Tempér. 16°. Barom. 753mm,2.

Colonne I..............	9,9	
Colonne *a' a''*.........	13,2	
Tension de la vapeur *t*..	13,6	36,7
Pression...... ..		716,5

Air recueilli dans le ballon *d* (1) :

		Air sans l'ac. carbon.
Acide carbonique...	1,69	»
Oxygène	18,83	19,15
Azote............	79,48	80,85
	100,00	100,00

Établissant la composition en prenant l'acide carbonique dosé par la baryte, on a, en volume :

Acide carbonique.....	1,20	} 20,12
Oxygène............	18,92	
Azote...............	79,88	
	100,00	

On voit, par ces deux derniers résultats, que l'air confiné a contenu une proportion d'acide carbonique un peu plus forte après que la terre a été arrosée. Ainsi, par l'influence de l'humidité, l'acide carbonique a été porté de 0,98 à 1,16 pour 100.

§ XIX. — Les analyses dont nous avons présenté les résultats, établissent de la manière la plus nette que l'air atmosphérique, en séjournant dans la terre végétale, modifie singulièrement sa composition. En effet, à l'état normal il renferme, en volume, 0,0004 d'acide carbonique, soit 4 décilitres, par mètre cube, équivalent à $0^{gr},216$ de carbone si l'on suppose les gaz à la température de 0 degré et à la pression de $0^{m},76$. Dans le sol, l'air est constamment plus chargé d'acide carbonique; par exemple, la moyenne ob-

(1)

Air...........	239
	235
CO^2...........	4
	190
	49
Oxygène......	45

tenue dans les cultures qui n'avaient pas été fumées depuis une année, serait, par mètre cube, de 9 litres de gaz acide contenant près de 5 grammes de carbone, c'est-à-dire 22 à 23 fois autant que l'air normal. Dans les sols récemment fumés, la différence a été bien plus grande encore, puisque l'air pris dans la terre d'un champ où le fumier était incorporé depuis neuf jours, renfermait 98 litres d'acide carbonique par mètre cube, soit 53 grammes de carbone; environ 245 fois autant que dans l'air extérieur.

Le développement de cette quantité, relativement considérable, d'acide carbonique dans l'air atmosphérique engagé dans la terre végétale, provient évidemment, en grande partie, de la combustion lente du carbone des matières organiques, telles que l'humus, les débris de plantes, l'engrais. Cela semble si vrai, que, dans la plupart des cas, le volume du gaz acide carbonique développé représente, à peu de chose près, le volume du gaz oxygène qui a disparu. Ainsi, d'après nos analyses, la somme de ces deux gaz dans 100 volumes de l'air pris dans le sol, a été :

Terre fumée depuis dix jours......	20,09
Terre fumée depuis seize jours.....	20,14
Culture de carottes..............	20,43
Culture de vigne.................	20,78
Culture de forêt.................	20,48
Sous-sol de la forêt..............	20,45
Carré d'asperges non fumé	19,76
Carré d'asperges fumé	20,30
Terre très-riche en humus........	20,09
Culture de betteraves............	20,58
Luzernière.....................	20,84
Champ de topinambours..........	20,65
Ancienne prairie................	21,20
Serre de palmiers...............	20,36
Sable fumé.....................	20,66

Dans 100 parties, en volume, d'air atmosphérique, il y

a 20,9 d'oxygène; et, bien que la somme des volumes de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air qui a séjourné dans le sol approche beaucoup de ce nombre, la différence qu'on a observée, toute faible qu'elle est, s'est présentée avec une telle constance, que nous n'hésitons pas à croire qu'une partie de l'oxygène est employée à brûler de l'hydrogène appartenant à la matière organique disséminée dans la terre végétale.

§ XX. — La connaissance de la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air confiné du sol ne suffit plus lorsqu'on cherche à apprécier la quantité du même acide que la combustion lente de l'humus ou des engrais met à la disposition des plantes. Pour arriver à une approximation tant soit peu exacte de cette quantité, il fallait savoir ce qu'il y avait d'air enfermé dans une étendue donnée de terrain. Pour déterminer le volume de l'air enfermé dans la terre végétale, nous nous sommes servis d'un vase cylindrique en bois, d'une capacité de 34 litres, et de 35 centimètres de profondeur.

Nous remplissions ce vase avec de la terre jusqu'à ce qu'il fût comble, puis, avec une règle, nous nivelions la surface. Ensuite nous ajoutions peu à peu de l'eau jusqu'à ce que ce liquide fût sur le point de déborder, l'ouverture du vase étant maintenue, à l'aide de cales, dans un plan horizontal. On favorisait la sortie du gaz en remuant avec une tige de fer. Le volume d'eau introduit représentait nécessairement le volume d'air déplacé. L'opération est d'une exécution rapide, et la difficulté n'est pas dans la détermination du volume d'air, mais bien dans le degré de tassement que l'on doit donner aux 34 litres de terre; car on conçoit que, suivant que la compression aura été plus ou moins forte, on obtiendra des volumes d'air très-différents. On en jugera par les essais suivants :

On a tassé du sable humide en laissant tomber deux fois sur le sol le vase soulevé à 2 décimètres; on expulsa des

34 litres de sable :

	litres.
Dans un premier essai, air........	10,8
Dans un second essai, air.........	10,9

Ainsi tassé, le sable humide, autant qu'on pouvait en juger par le tact, par l'aspect, avait la consistance que possède la terre arable légère quelques mois après les labours. Le même sable ayant été fortement tassé en le comprimant avec le pied, à mesure qu'on le mettait dans le vase, on n'a plus retiré que 3 litres d'air.

Il y a dans le tassement de la terre mise dans le vase jaugé, un arbitraire fâcheux que nous nous empressons de signaler, tout en regrettant de ne pas l'avoir fait disparaître ; nous croyons, toutefois, pouvoir assurer que, dans nos essais, la terre a toujours été plus fortement tassée qu'elle ne l'est dans les champs, de sorte que l'estimation du volume d'air que nous avons déduite de nos expériences est plutôt trop faible que trop forte. Voici les résultats que nous avons obtenus :

	AIR CONFINÉ	
	Dans 34 litres.	Dans 1 mèt cub. de terre végétale.
	lit	lit
Terre légère récemment fumée..................	8,0	235,3
Terre d'un champ de carottes....................	7,9	232,4
Terre d'une vigne, sol sablonneux..............	9,6	282,4
Terre de la forêt ; sol sablonneux, fortement tassé.	4,0	117,6
Loam, sous-sol de la forêt. Fortement tassé......	2,4	70,6
Sable, sous-sol de la forêt. Fortement tassé.......	3,0	88,2
Terre d'un carré d'asperges ; sol sablonneux.......	7,6	223,5
Sol très-riche en humus........	14,3	420,6
Terre d'un champ de betteraves, assez argileuse...	8,0	235,3
Terre d'une luzernière, argileuse et calcaire......	7,5	220,6
Terre d'un champ de topinambours, très-argileuse	7,0	205,9
Terre d'une prairie, argileuse, comprimée........	5,5	161,8
Terre d'une serre du Jardin des Plantes.........	12,3	361,8

L'épaisseur de la couche de terre végétale, dans les champs auxquels nos recherches se rapportent, varie de 30 ou 40 centimètres. Nous adoptons 35 centimètres pour l'épaisseur moyenne; pour faciliter les comparaisons, nous appliquerons cette même profondeur au loam et au sable sous-sols de la forêt, quoique ces alluvions aient une puissance qui atteint quelquefois plusieurs mètres. On a par conséquent, pour la terre d'un hectare, 3500 mètres cubes, dans lesquels les résultats des analyses indiquent les quantités suivantes d'acide carbonique :

NUMÉROS des expériences.	TERRES.	ACIDE CARBONIQUE dans 100 parties d'air confiné.		AIR confiné dans 1 hectare de terre	ACIDE carbonique de l'air confiné dans 1 hectare de terre.
		En volume.	En poids.	mc.	mc.
1 et 2	Terre récemment fumée...	2,21	3,33	824	18
8	Terre récemment fumée...	9,74	14,13	824	80
3 et 15	Champ de carottes......	0,98	1,49	813	8
5 et 6	Vigne.................	0,95	1,46	688	10
11 et 12	Forêt de Goersdorff.......	0,86	1,30	412	4
16 29 et 31	Loam, sous-sol de la forêt.	0,82	1,24	247	2
30 et 32	Sable, sous sol de la forêt.	0,24	0,38	309	1
18 et 25	Asperges, anciennem. fum.	0,79	1,22	782	6
28	Asperges, récemm. fumées.	1,54	2,33	782	12
13	Sol très-riche en humus...	3,64	5,43	1472	54
17	Champ de betteraves......	0,87	1,31	824	7
21	Champ de luzerne.........	0,80	1,22	772	6
23	Champ de topinambours...	0,66	1,01	721	5
22	Prairie.................	1,79	2,71	566	10

Il ressort de ces recherches que l'air enfermé dans 1 hectare de terre arable, fumé depuis près d'une année, contient à peu près autant d'acide carbonique qu'il s'en trouve dans 18 000 mètres cubes d'air atmosphérique ; et que dans l'air de 1 hectare de terre arable récemment fumée, l'acide carbonique, dans certaines circonstances, représente celui

qui est contenu dans 200000 mètres cubes d'air normal; elles constatent, en outre, que dans le loam sous-sol de la forêt, en prenant l'épaisseur de 35 centimètres adoptée pour la terre arable, l'air confiné contient autant d'acide carbonique qu'il y en a dans 5000 mètres cubes d'air pris dans l'atmosphère. Si l'on considère que cette alluvion atteint quelquefois une puissance de plusieurs mètres, on doit croire que cette notable proportion d'acide carbonique ajoute aux qualités qui, d'après un très-habile observateur, M. E. Chevandier, ont fait placer le loam parmi les meilleurs terrains forestiers des Vosges et du grand-duché de Baden.

La présence de l'acide carbonique dans une couche sous-adjacente à la terre vegétale, mérite certainement de devenir l'objet d'une étude particulière; car, quelle que soit son origine, le gaz acide carbonique ne peut manquer d'exercer une certaine influence sur la fertilité du sol.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur l'Opianine et les sels doubles que forment les alcaloïdes avec le Chlorure de mercure; par M. Hinterberger (1).

Opianine. — Cet alcaloïde existe dans l'opium d'Égypte, et a été découvert par M. Hinterberger dans les circonstances suivantes :

M. Kugler, pharmacien à Vienne, en Autriche, a eu occasion, il y a quelques années, de traiter de grandes quantités d'opium d'Égypte dans le but d'en extraire la morphine. L'infusion d'opium a été précipitée par l'ammoniaque, et le précipité, lavé d'abord à l'eau, puis à l'alcool froid, a été desséché et dissous dans l'alcool bouillant. La

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* 2e série, tome VI, page 311.

dissolution, décolorée par le charbon animal, a laissé déposer, par le refroidissement, des cristaux de morphine qui étaient mélangés d'une grande quantité d'autres cristaux possédant les caractères extérieurs de la narcotine. Après une nouvelle dissolution dans l'alcool, la morphine est restée dans l'eau mère, et tous les autres cristaux se sont séparés de la liqueur. M. Hinterberger, ayant eu occasion d'examiner ces cristaux, a démontré qu'ils constituaient un alcaloïde nouveau. Il a proposé pour cet alcaloïde le nom d'*opianine*.

L'opianine cristallise en longues aiguilles incolores, transparentes et brillantes. Précipitée par l'ammoniaque de ses dissolutions, elle constitue une poudre blanche et ténue. Elle est inodore et sa dissolution alcoolique possède une saveur fort amère et persistante. Elle est insoluble dans l'eau et ne se dissout que dans une grande quantité d'alcool bouillant, dont elle se sépare complétement par le refroidissement. La solution alcoolique possède une forte réaction alcaline. Les dissolutions des sels d'opianine sont précipitées par les alcalis fixes et volatils en flocons blancs. Avec les chlorures de platine et de mercure, cette base forme des combinaisons doubles. L'acide sulfurique concentré ne l'altère pas, et l'acide nitrique la dissout avec une couleur jaune. L'acide sulfurique renfermant de l'acide nitrique la colore en rouge de sang; mais peu après cette couleur passe au jaune clair. Elle renferme :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone....	62,99	»	»	C^{66}....	63,06
Hydrogène..	5,698	»	»	H^{36}....	5,73
Azote......	»	4,12	4,411	Az^{2}....	4,45
Oxygène....	»	»	»	O^{21}....	27,76
					100,00

Sa composition est par conséquent exprimée par la formule

$C^{66}H^{36}Az^{2}O^{21}$.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique de chlorhydrate d'opianine une solution aqueuse de sublimé, il se forme un précipité blanc volumineux. On peut l'obtenir cristallisé en le dissolvant, après l'avoir séché, dans un mélange de 2 volumes d'alcool et de 1 volume d'acide chlorhydrique concentré, et en ajoutant à cette liqueur de l'eau distillée par petites portions, jusqu'à ce que le trouble qui se forme d'abord reste permanent. Par une douce chaleur ce trouble disparaît, et, au bout de vingt-quatre heures, il se dépose des groupes d'aiguilles concentriques qui renferment :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	49,14	C^{66}.....	49,50
Hydrogène.....	4,608	H^{37}.....	4,63
Azote.........	»	Az^{2}.....	3,50
Oxygène.......	»	O^{21}.....	21,00
Mercure.......	12,28	Hg....	12,50
Chlore.........	9,310	Cl^{2}....	8,87
			100,00

Leur composition est exprimée, par conséquent, par la formule

$$C^{66} H^{36} Az^{2} O^{21}, HCl, HgCl.$$

Action de l'opianine sur l'économie animale. — D'après les expériences de M. Hinterberger, l'opianine est un narcotique qui se rapproche beaucoup de la morphine. Deux chats qui avaient été empoisonnés, l'un par $0^{gr},145$ de morphine, l'autre par la même dose d'opiniane, ont éprouvé les mêmes symptômes de prostration. Cette dose n'a cependant pas suffi pour les faire succomber.

Chlorhydrate double de narcotine et de mercure. — Quand on ajoute une solution alcoolique de narcotine acidulée par l'acide chlorhydrique à une solution aqueuse de chlorure de mercure, on obtient un précipité blanc. C'est un composé double qu'on peut obtenir cristallisé en le redissolvant dans l'alcool mélangé avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré, et en ajoutant peu à peu

de l'eau distillée jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler. Après avoir chauffé légèrement pour faire disparaître ce trouble, on laisse refroidir. La combinaison se sépare à l'état cristallin et peut être lavée avec de l'eau dans laquelle elle est insoluble. Elle renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	43,64	C^{42}......	44,15
Hydrogène.....	3,90	H^{22}.....	3,86
Azote.........	»	Az......	2,44
Oxygène.......	»	O^{14}......	19,62
Mercure.......	18,02	Hg......	17,52
Chlore	»	Cl^{2}	12,41
			100,00

et sa composition s'exprime par la formule

$$C^{42}H^{21}AzO^{14}, HCl, HgCl.$$

M. Th. Wertheim a prouvé récemment qu'indépendamment de la narcotine, connue depuis longtemps et analysée récemment par M. Blyth, il existait deux autres bases qui avaient été toutes deux confondues sous le nom de narcotine, et qui sont en réalité homologues avec la narcotine de M. Blyth. L'une de ces bases est désignée par M. Wertheim sous le nom de *narcotine propylique*. En effet, chauffée avec de la potasse à 200 degrés, cette base, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{48}H^{27}AzO^{14},$$

dégage de la propylamine.

L'autre base donne dans les mêmes circonstances un dégagement de méthylamine et est désignée, par conséquent, sous le nom de *narcotine méthylique*. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{44}H^{23}AzO^{14}.$$

La narcotine de M. Blyth possède en quelque sorte une composition intermédiaire, et M. Wertheim croit pouvoir la désigner sous le nom de *narcotine éthylique*.

Quoi qu'il en soit, si l'on retranche les éléments de C^2H^2 de la formule de la narcotine méthylique, on obtient la formule

$$C^{42}H^{21}AzO^{14},$$

qui représente précisément la composition de la base analysée par M. Hinterberger, et que l'on pourrait désigner sous le nom de *narcotine normale*. Les relations nouvelles et intéressantes qui existent entre ces bases homologues sont exprimées par les formules suivantes :

Narcotine normale... $C^{42}H^{21}AzO^{14} = \overset{+}{Narc} = C^{42}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\H\end{matrix}\right\}AzO^{14};$

Narcotine méthylique. $C^{44}H^{23}AzO^{14} = \overset{+}{Narc} + C^2H^2 = C^{42}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\C^2H^3\end{matrix}\right\}AzO^{14};$

Narcot. éthyl. (Blyth). $C^{46}H^{25}AzO^{14} = \overset{+}{Narc} + C^4H^4 = C^{42}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\C^4H^5\end{matrix}\right\}AzO^{14};$

Narcotine propylique. $C^{48}H^{27}AzO^{14} = \overset{+}{Narc} + C^6H^6 = C^{42}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\C^6H^7\end{matrix}\right\}AzO^{14}.$

On voit qu'il y a entre ces bases la même relation qu'entre l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine et la propylamine (1).

La narcotine qui a été employée par l'auteur provenait de la fabrique de M. Morson, à Londres. Elle était cristallisée en prismes assez volumineux à faces lisses et brillantes et longs presque tous de 1 centimètre et au delà.

Chlorhydrate double de brucine et de mercure. — On obtient cette combinaison en dissolvant du chlorhydrate de brucine dans l'alcool concentré, et en y ajoutant une solution alcoolique de sublimé. Il se forme un magma cristallin auquel on ajoute de l'acide chlorhydrique et un peu d'alcool. A une douce chaleur, tout se redissout, et par le refroidis-

(1) Ou peut-être plus exactement, qu'entre l'ammoniaque, la méthylamine, la biméthylamine et la triméthylamine. (*Voir* la Note de M. Hofmann à la page 68.)

(A. W.)

sement lent de la liqueur, le sel double se sépare sous la forme d'aiguilles assez longues et incolores. Ces cristaux renferment :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	39,31	C^{46}......	39,36
Hydrogène...	4,00	H^{27}......	3,85
Azote.......	»	Az^{2}......	3,99
Oxygène	»	O^{8}.......	9,12
Mercure.....	27,84	Hg^{2}......	28,52
Chlore......	»	Cl^{3}.......	15,16
			100,00

Leur composition s'exprime, par conséquent, par la formule

$$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}, HCl, 2HgCl.$$

Chlorhydrate double de berbérine et de mercure. — Pour obtenir cette combinaison à l'état cristallisé, on prépare, d'une part, une solution de berbérine dans beaucoup d'alcool, et on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique; de l'autre, une solution alcoolique de sublimé, également acidulée par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on mélange ces deux dissolutions bouillantes, il se sépare par le refroidissement des aiguilles jaunes et soyeuses. Ces cristaux sont lavés à l'alcool, puis à l'eau et encore une fois à l'alcool. Ils sont inaltérables à l'air et à une température de 100 degrés. Le chlorhydrate double de berbérine et de mercure renferme :

	Expériences.			
	I	II.		Théorie.
Carbone......	47,10	47,09	C^{12}...	47,74
Hydrogène....	3,53	3,66	H^{19}...	3,60
Azote........	»	»	Az....	2,65
Oxygène	»	»	O^{9}....	13,64
Mercure......	20,17	19,69	Hg ...	18,95
Chlore.......	»	»	Cl^{2}....	13,42
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{42} H^{18} Az O^{9}, HCl, HgCl.$$

Mais les différences qui existent entre les nombres théoriques et ceux trouvés par l'expérience indiquent suffisamment que la combinaison n'était pas pure, et que probablement elle renfermait en mélange une certaine quantité du composé suivant, que l'auteur a obtenu en faisant recristalliser dans l'eau le sel précédent. La moitié du chlorhydrate de berbérine reste en dissolution, et les cristaux qui se déposent renferment, par conséquent, une quantité double de chlorure de mercure, comme le montre l'analyse suivante :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	37,70	C^{42}......	37,99
Hydrogène....	2,87	H^{19}......	2,87
Azote........	»	Az......	2,10
Oxygène......	»	O^{9}.......	10,86
Mercure	30,42	Hg^{2}......	30,16
Chlore.......	»	Cl^{3}......	16,02
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{42} H^{18} Az O^{9}, HCl, 2 HgCl.$$

Caféine et chlorure de mercure. — M. Hinterberger a obtenu cette combinaison en ajoutant une solution aqueuse de sublimé à une solution alcoolique de caféine sursaturée par l'acide chlorhydrique. Il se forme immédiatement un magma de petites aiguilles. Par une douce chaleur, le tout se redissout, et il se dépose, par le refroidissement, de longs cristaux soyeux qui renferment :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	20,45	C^{16}......	20,65
Hydrogène....	2,14	H^{10}......	2,15
Azote........	»	Az^{4}	12,08
Oxygène......	»	O^{4}.......	6,88
Mercure......	42,61	Hg^{2}......	43,00
Chlore.......	»	Cl^{2}......	15,24
			100,00

Cette substance est, par conséquent, une combinaison de caféine et de chlorure de mercure de la formule

$$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4} + 2\,HgCl.$$

L'auteur a analysé une combinaison de chlorhydrate de cinchonine et de chlorure de mercure, qui renferme, d'après lui,

$$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{2},\ 2\,HCl,\ 2\,HgCl.$$

Sur une nouvelle combinaison du Perchlorure de soufre avec l'Acide sulfurique; par M. H. Rose (1).

M. H. Rose a obtenu, il y a longtemps, la combinaison $SCl^{3} + 5\,SO^{3}$ en traitant le chlorure de soufre par l'acide sulfurique anhydre. Peu de temps après, M. Regnault a réussi à combiner le chlorure de soufre SCl^{3} avec 2 équivalents d'acide sulfurique anhydre. Il a envisagé cette combinaison comme de l'acide sulfurique anhydre dans lequel le tiers de l'oxygène serait remplacé par du chlore.

Indépendamment de ces deux combinaisons, M. H. Rose en admet une troisième qu'il a obtenue dans les circonstances suivantes : Il fit passer, un jour, des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du perchlorure de soufre sursaturé de chlore, jusqu'à ce qu'une partie de l'acide se déposât dans la liqueur à l'état cristallisé. Le flacon dans lequel la matière se trouvait renfermée ayant été bouché hermétiquement, la liqueur se transforma, au bout de quelque temps, en une masse de cristaux incolores brillants et soyeux, qui se sont conservés sans altération pendant plusieurs années.

Au bout de dix-sept ans, M. Rose trouva au fond du flacon une petite quantité d'eau mère et une masse de cristaux rayonnés qui offraient l'apparence extérieure de quelques espèces de zéolythe et notamment de la mésotype. Le flacon ayant été ouvert, ces cristaux ont répandu une épaisse fu-

---

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, tome LVI, page 306.

mée, comme l'acide sulfurique anhydre. Mis en contact avec l'eau, ils se sont dissous avec une légère explosion. La dissolution renfermait de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. L'analyse a démontré que cette combinaison renfermait le chlorure de soufre et l'acide sulfurique dans les proportions de SCl^3 et 30 SO^3.

On connaît donc, ajoute M. Rose, trois combinaisons de chlore de soufre et d'acide sulfurique. Leur composition est représentée par les formules suivantes :

(1) $SCl^3 + 2SO^3$,

(2) $SCl^3 + 5SO^3$,

(3) $SCl^3 + 30SO^3$.

Sur un nouveau réactif propre à découvrir l'Ammoniaque; par M. F.-L. Sonnenschein (1).

On a proposé dans ces derniers temps le molybdate d'ammoniaque pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique. Il se forme, même au sein d'une liqueur acide, un précipité jaune renfermant de l'acide molybdique, de l'ammoniaque et de l'acide phosphorique. Le molybdate de soude, acidulé par l'acide chlorhydrique ou nitrique, ne forme pas de précipité lorsqu'on ajoute à sa solution de l'acide phosphorique, mais la liqueur prend seulement une teinte jaune. La présence de l'ammoniaque est nécessaire pour la formation du précipité. La réaction qui donne naissance à ce précipité peut donc servir, comme l'a pensé M. Sonnenschein, pour caractériser non-seulement l'acide molybdique et l'acide phosphorique, mais même l'ammoniaque. En raison de la composition particulière du précipité jaune, il est nécessaire, pour qu'il se forme, que la quantité d'acide molybdique soit au moins trente fois plus considérable que celle de l'acide phosphorique, et quinze fois plus forte

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, tome LVI, page 302.

que celle de l'ammoniaque. Il s'ensuit que la réaction en question, très-sensible et très-commode lorsqu'il s'agit de découvrir l'acide phosphorique ou l'ammoniaque, convient peu pour caractériser l'acide molybdique lui-même.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque ou un sel ammoniacal dans une dissolution renfermant à la fois du molybdate de soude et de l'acide phosphorique, il se forme un précipité jaune. Voilà la réaction qui peut servir à découvrir la présence de l'ammoniaque. Pour préparer cette dissolution de molybdate de soude et d'acide phosphorique dans les proportions convenables, M. Sonnenschein se sert du précipité jaune lui-même. Après l'avoir calciné, pour en chasser l'ammoniaque, on oxyde le résidu en le traitant par l'acide nitrique, on calcine pour chasser l'excès d'acide nitrique, et l'on dissout dans le carbonate de soude. Dans le cas où la solution serait bleue ou verte, il faudrait répéter le traitement par l'acide nitrique. La solution alcaline est sursaturée par l'acide chlorhydrique; s'il se formait un précipité, il faudrait ajouter un excès d'acide chlorhydrique, dans lequel il disparaîtrait de nouveau.

La liqueur acide, ainsi préparée, est le réactif que l'on emploie. Sa sensibilité ayant été vérifiée par une solution titrée de chlorhydrate d'ammoniaque, on a encore observé une réaction sensible et immédiate dans une liqueur renfermant seulement $\frac{1}{10000}$ de sel ammoniac. Dans une liqueur qui n'en renferme que $\frac{1}{20000}$, la réaction ne devient sensible qu'au bout de quelque temps. L'auteur fait remarquer que cette grande sensibilité, qui dépasse de beaucoup celle du chlorure de platine, n'est pas le seul avantage de la nouvelle méthode. Elle est commode surtout en ce sens, que la présence des acides libres et celle de la plupart des sels n'exercent aucune influence sur la sensibilité de la réaction. La présence des sels de potasse seuls offre des inconvénients, car ils donnent, lorsqu'ils sont concentrés, un précipité

analogue à celui que fournit l'ammoniaque dans les mêmes circonstances.

Avec le réactif dont on vient de décrire la préparation, M. Sonnenschein a réussi à démontrer immédiatement la présence de l'ammoniaque dans le suc de betteraves et dans l'urine fraîche, rendue après un repas d'asperges. Dans l'urine normale, il n'en a pas trouvé. Il fait remarquer que ce réactif détermine, dans les solutions de beaucoup de substances organiques, un précipité floconneux. Il est important d'éliminer préalablement ces substances par des réactifs qui ne précipitent point l'ammoniaque. Quand les solutions ne renferment pas en même temps de l'acide phosphorique, ce qu'il y a de mieux à faire c'est de les traiter préalablement par une solution de molybdate de soude, acidulée par l'acide chlorhydrique, de les filtrer, et d'ajouter ensuite le réactif renfermant de l'acide phosphorique. Le précipité jaune en question renferme 6,747 pour 100 d'oxyde d'ammonium. Comme sa composition est constante, il est fort possible que la réaction qui lui donne naissance puisse servir au dosage de l'ammoniaque. Les expériences de l'auteur ne sont pas encore assez avancées pour qu'il puisse annoncer quelque chose de certain à cet égard.

Nouvelles recherches sur le Stibméthylium; par M. Landolt (1).

Dans un travail antérieur, M. Landolt a démontré, comme on sait, que, par l'action de l'iodure de méthyle sur l'antimoniure de potassium, il se forme non-seulement du stibméthyle $SbMe^3$, mais encore, par la combinaison de l'excès d'éther iodhydrique avec le stibméthyle, de l'iodure de stibméthylium $SbMe^4, I$. Le stibméthylium possède tous les caractères d'un radical organique. Il se combine à l'oxygène, au soufre, au chlore, à l'iode, etc.,

(1) Communiqué par l'auteur.

pour former des composés qui ont la plus grande analogie avec les combinaisons correspondantes du potassium et de l'ammonium. Le travail dont nous allons rendre compte a pour objet l'étude de ces combinaisons.

Dans la préparation du stibméthyle (1), on recueille dans le récipient l'iodure de méthyle, qui passe d'abord, puis le stibméthyle, qui distille lorsqu'on chauffe le ballon dans lequel a lieu la réaction; ces deux composés forment d'abord, dans le récipient, deux couches distinctes, mais finissent par se combiner pour former une masse blanche cristalline d'iodure de stibméthylium. On la dissout dans l'eau, et après avoir séparé l'iodure de méthyle, qui se trouve ordinairement en excès, on fait évaporer lentement la solution au bain-marie. L'iodure de stibméthylium cristallise en grands et beaux cristaux.

M. Landolt a essayé d'isoler le radical stibméthylium en faisant réagir, à l'abri du contact de l'air, l'iodure de stibméthylium, finement pulvérisé, sur l'antimoniure de potassium. Par la distillation du mélange, il a obtenu, indépendamment d'un peu d'eau, un liquide jaunâtre et oléagineux, qui avait beaucoup d'analogie avec le stibméthyle $SbMe^3$, mais qui s'est formé en si petite quantité, qu'il a été impossible d'établir sa composition par l'analyse.

Oxyde de stibméthylium. — Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'iodure de stibméthylium par un excès d'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme immédiatement de l'iodure d'argent, et il reste de l'oxyde de stibméthylium en dissolution. Par l'évaporation dans le vide de la solution filtrée, on obtient une masse blanche cristalline d'hydrate d'oxyde de stibméthylium. Ce corps possède une grande analogie avec la potasse caustique. Comme cette base, il ramollit l'épiderme, et tombe en déliquescence, lorsqu'il est exposé à l'air, en attirant de l'eau

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, page 226.

et de l'acide carbonique; il est insoluble dans l'éther. L'oxyde de stibméthylium paraît être un peu volatil; car, lorsqu'on approche de sa solution aqueuse une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, il se forme des vapeurs blanches. Chauffé dans un tube bouché, il se décompose en dégageant des vapeurs qui s'enflamment à l'air; lorsqu'on le chauffe très-doucement, il se sublime en partie.

La solution aqueuse d'oxyde de stibméthylium chasse déjà à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Elle se comporte exactement comme la potasse avec les solutions des sels de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine, de chrome, de fer, de manganèse, de cobalt, de zinc, d'étain, de plomb, de cuivre, d'argent, de mercure, et avec le chlorure de platine.

Lorsqu'on la fait bouillir avec du soufre, on obtient une liqueur colorée en jaune, dans laquelle les acides étendus occasionnent un précipité de soufre et un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on y ajoute de l'iode par petites portions, ce corps disparaît par l'agitation, et il se forme une solution incolore qui donne, par l'évaporation, des cristaux d'iodure de stibméthylium. En même temps il se sépare une petite quantité d'un corps huileux, noir et épais, qui ressemble à l'iode fondu, et dont l'auteur n'a pas déterminé la véritable nature.

La composition de l'oxyde de stibméthylium, déduite de l'analyse des sels qu'il peut former, est exprimée par la formule

$$C^8 H^{12} Sb O = Sb Me^4 O.$$

Monosulfure de stibméthylium. — Pour préparer ce composé, l'auteur emploie une solution aqueuse ou alcoolique d'oxyde de stibméthylium, qu'il divise en deux parties égales. Il sature une portion par l'hydrogène sulfuré, et ajoute l'autre. Par l'évaporation du liquide, à l'abri du

contact, il obtient une poudre verte amorphe de sulfure de stibméthylium. Ce composé, qui répand une forte odeur de mercaptan, est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est insoluble dans l'éther. Ses solutions incolores précipitent en noir par le nitrate d'argent. Lorsqu'on les distille, il passe une certaine quantité de sulfure de stibméthylium. Chauffé à l'état sec dans un tube, ce corps fond et se décompose ensuite, en dégageant des vapeurs spontanément inflammables.

Exposé à l'air, il s'oxyde rapidement, en formant une poudre jaune, qui devient blanche peu à peu, et ne se dissout plus complétement dans l'eau.

M. Landolt a trouvé, dans le monosulfure de stibméthylium, 8,86 pour 100 de soufre. La formule

$$Sb\,Me^4\,S$$

exige 7,81 pour 100.

Iodure de stibméthylium. — Ce composé, dont la préparation se trouve indiquée plus haut, cristallise en belles tables hexagonales, dont les faces latérales se coupent sous un angle de 120 degrés. Ces cristaux, qui sont ordinairement superposés comme les marches d'un escalier, renferment de l'eau d'interposition, et décrépitent par la chaleur. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Une partie d'iodure de stibméthylium se dissout dans 3,3 parties d'eau à 23 degrés. Sa saveur est salée, avec un arrière-goût amer. Chauffé dans un tube bouché, il commence par se réduire en poudre et se décompose à 120 degrés, en émettant des vapeurs blanches qui se condensent en partie, tandis qu'une autre partie s'enflamme à la sortie du tube.

Avec l'acide chlorhydrique, le chlore, le brome, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, l'iodure de stibméthylium se comporte exactement comme l'iodure de potassium. La dissolution aqueuse dissout l'iodure de mercure jaune. Lorsqu'on la fait bouillir avec l'iodure rouge, celui-ci se transforme, avant de se dissoudre, dans la modification jaune.

Par le refroidissement du liquide, une grande partie de l'iodure jaune se sépare de nouveau.

Lorsqu'on soumet à l'action de la pile une solution aqueuse d'iodure de stibméthylium, ce sel est décomposé. Au pôle négatif, il se sépare de l'iode et une petite quantité d'oxygène; tandis qu'au pôle positif, il se dégage un volume considérable d'un gaz renfermant de l'antimoine et possédant une odeur de stibméthyle. En même temps, la solution se trouble et prend une réaction alcaline.

Si l'on étend sur du papier à filtrer un mélange d'empois et d'iodure de stibméthylium, ce papier est au moins aussi sensible à l'action de l'ozone que celui que l'on prépare avec l'iodure de potassium.

La solution d'iodure de stibméthylium est décomposée avec de petites explosions et avec dégagement de lumière, par un amalgame de sodium; de l'antimoine métallique est mis en liberté.

Voici les résultats des analyses que M. Landolt a faites de ce composé :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.		Théorie.
Carbone. . . .	15,23	15,48	15,79	15,65	C^8 . .	15,17
Hydrogène. .	4,19	4,03	4,10	»	H^{12}. .	3,79
Antimoine. . .	»	»	»	»	Sb. .	40,86
Iode.	40,84	41,18	41,26	41,36	I. . .	40,18
						100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$Sb \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} I = Sb\,Me^4\,I.$$

Bromure de stibméthylium. — L'auteur obtient cette combinaison en décomposant une solution d'iodure de stibméthylium avec une solution chaude de bromure de mercure. Il se précipite de l'iodure de mercure. Par l'éva-

poration de la liqueur filtrée, on obtient un beau sel, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et qui se comporte, avec les réactifs, comme le bromure de potassium. Il renferme :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
Carbone.....	18,39	»	C^8.....	17,84
Hydrogène. .	5,05	»	H^{12}.....	4,46
Antimoine...	»	»	Sb......	47,96
Brome......	29,49	29,51	Br.	29,74
				100,00

On déduit de ces nombres la formule

$$Sb\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Br = Sb\,Me^4\,Br.$$

Chlorure de stibméthylium. — Cette combinaison, préparée par le même procédé que la précédente, cristallise en tables hexagonales incolores. Elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est amère et salée. Chauffée dans un tube, elle se décompose, en émettant des vapeurs blanches qui s'enflamment à l'air. Le chlorure de stibméthylium paraît former, comme le sel ammoniac, des combinaisons doubles avec des sels de magnésie. L'acide sulfurique concentré en dégage de l'acide chlorhydrique. Sa composition s'exprime par la formule

$$Sb\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Cl = Sb\,Me^4\,Cl,$$

qui exige 15,81 pour 100 de chlore. On y a trouvé par l'analyse 15,60 et 15,70 pour 100 de cette substance.

Le chlorure de stibméthylium forme avec le chlorure de platine un précipité jaune cristallin, soluble dans l'eau

bouillante, et se déposant de cette dissolution sous la forme de petits cristaux d'un jaune orangé. Sous le rapport de la solubilité dans l'eau, ce sel double se trouve placé entre le chlorure double de platine et de potassium et le chlorure double de platine et de sodium. L'auteur y a trouvé 24,75 et 25,62 pour 100 de platine. La formule

$$SbMe^4Cl, PtCl^2$$

exige 25,02 pour 100 de platine.

Cyanure de stibméthylium. — Lorsqu'on ajoute une solution de cyanure de mercure à une solution d'iodure de stibméthylium, on obtient un précipité jaunâtre qui renferme probablement de l'iodure de mercure, et qui se dissout au bout de quelque temps dans la liqueur.

Par l'évaporation, on obtient des cristaux durs et brillants, qui sont probablement une combinaison d'iodure de mercure et de cyanure de stibméthylium. L'auteur ne les a pas analysés.

Sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium. — On l'obtient, par double décomposition, avec le sulfate d'argent et l'iodure de stibméthylium. Par l'évaporation du liquide filtré, on obtient des cristaux, incolores et inaltérables à l'air, de sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium.

Chauffés à 100 degrés, ces cristaux perdent 15,4 pour 100, c'est-à-dire 5 équivalents d'eau. A 150 degrés, ils fondent; et à 180 degrés, ils se décomposent rapidement, avec dégagement de lumière.

Le sulfate d'oxyde de stibméthylium est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on arrose d'eau le sel anhydre, il s'échauffe considérablement.

L'auteur a trouvé dans le sel anhydre 17,09 à 16,70 pour 100 d'acide sulfurique.

Cette donnée analytique conduit à la formule

$$(SbMe^4)O, SO^3,$$

qui exige 16,88 pour 100 d'acide sulfurique.

Bisulfate d'oxyde de stibméthylium. — Pour préparer ce sel, on ajoute à une solution aqueuse de sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il renferme déjà. Purifié par plusieurs cristallisations, ce sel forme des cristaux durs et transparents, parmi lesquels on rencontre des tables quadrilatères, dont les angles sont tronqués obliquement. Il se dissout facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool, et est presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est acide et amère. Il est anhydre et renferme :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone........	16,98	»	C^8...	16,78
Hydrogène......	4,43	»	H^{13}..	4,55
Antimoine......	»	»	Sb...	45,11
Oxygène.......	»	»	O^2...	5,59
Acide sulfurique.	28,01	28,15	$2SO^3$.	27,97
				100,00

Nitrate d'oxyde de stibméthylium. — Pour préparer ce sel, on décompose exactement l'iodure de stibméthylium par une solution de nitrate d'argent. Après l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient des cristaux anhydres solubles dans l'eau et dans l'alcool, doués d'une saveur amère et âcre : c'est le nitrate d'oxyde de stibméthylium. Lorsqu'on le chauffe, ce sel commence à émettre des vapeurs blanches spontanément inflammables; puis il se décompose avec une sorte d'explosion et avec dégagement de lumière. M. Landolt y a trouvé 20,91 pour 100 d'acide nitrique. La formule

$$SbMe^4O,\ AzO^5$$

exige 21,51 pour 100 d'acide nitrique.

Indépendamment de ces sels, qui ont été analysés, l'auteur a préparé le carbonate, le bicarbonate, l'acétate, l'oxalate et le tartrate acide d'oxyde de stibméthylium. Mais, ces sels ayant été étudiés incomplétement, nous ne

suivrons pas l'auteur dans les détails qu'il donne à leur égard.

Rectification relative au métal contenu dans l'Orangite; par M. Bergemann (1).

Dans une Lettre adressée à M. Poggendorff, M. Bergemann reconnaît lui-même l'identité de l'oxyde de donarium avec la thorine. La seule différence qu'il trouve encore entre l'orangite et la thorite, et entre la donarine et la thorine, est relative à la densité de ces substances. Dans un prochain travail, il espère éclaircir ce point douteux, qui touche d'ailleurs à des propriétés physiques, et qui ne saurait infirmer en rien la conclusion à laquelle est arrivée M. Damour (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXV, page 241).

Sur la présence de la Triméthylamine dans la saumure des harengs; par M. Hofmann (2).

A l'occasion de quelques remarques sur les ammoniaques de la série méthylique, M. Hofmann a exprimé l'opinion que la base décrite par M. Wertheim sous le nom d'*œnylamine* ou de *propylamine* pourrait être identique à la triméthylamine. On a, en effet :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\} Az = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az = C^6H^9Az.$$

La découverte intéressante de M. Wertheim, relative à la présence de cette base dans la saumure des harengs, a donné à M. Hofmann le moyen d'étudier et de résoudre cette question. Il résulte des expériences entreprises dans son laboratoire par M. H. Winkles, que le mélange des bases volatiles que l'on peut retirer de la saumure des harengs

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXXXV, page 558.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VII, p. 116.

renferme en effet de la triméthylamine. Cette base s'est montrée identique dans ses propriétés avec la triméthylamine préparée artificiellement. Mélangée avec de l'iodure de méthyle, elle s'est prise immédiatement en une masse de cristaux d'iodure de tétraméthylammonium.

M. Hofmann se demande s'il est probable, après ces expériences, que la propylamine ait jamais été préparée, et il ajoute qu'il est nécessaire d'établir par des expériences, si la petinine est véritablement identique avec la butylamine. Il sera très-facile de décider cette question en examinant l'action que cette base exerce sur l'iodure de méthyle ou sur l'iodure d'éthyle.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur l'analyse de la lumière solaire et la théorie de Brewster; par M. Helmholtz (1).

Les expériences de M. Brewster sur le spectre solaire et les conclusions qu'il en a tirées, sont assez connues des physiciens. On sait que M. Brewster regarde le spectre solaire comme résultant de la superposition de trois spectres différemment colorés et inégalement étendus, un spectre rouge, un spectre jaune et un spectre bleu. Une même couleur appartiendrait à des rayons de réfrangibilité diverse, et *vice versâ*. L'analyse prismatique du spectre serait donc insuffisante, et l'absorption élective que les milieux transparents

---

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXXVI, p. 501, septembre 1852. La question traitée dans ce Mémoire est l'objet d'une partie du *Mémoire sur l'absorption de la lumière*, par M. Bernard, qui a été récemment inséré dans ces *Annales*. Les dates établissent évidemment la complète indépendance des deux séries de recherches. (V.)

exercent sur les diverses couleurs rendrait manifeste la nature composée des rayons que tous les physiciens, depuis Newton, s'étaient habitués à considérer comme simples.

Les expériences de M. Helmholtz sur les effets de la combinaison des couleurs, ne permettent pas de regarder le rouge, le jaune et le bleu comme les trois couleurs élémentaires. Mais il ne résulterait de là qu'une modification peu importante de la théorie de Brewster; il suffirait de prendre, par exemple, le rouge, le vert et le violet, sans rien changer d'ailleurs à l'idée fondamentale de la composition du spectre. La question principale reste donc tout entière : il s'agit de savoir si la teinte d'un rayon du spectre peut être modifiée par absorption, et si, par conséquent, la liaison généralement admise entre la couleur et la réfrangibilité doit être rejetée.

Le système des ondulations établit, entre ces deux éléments, une relation si évidente, qu'on s'est, en général, peu préoccupé du travail de M. Brewster. On s'est expliqué les phénomènes observés par ce physicien, en supposant quelque inexactitude dans les dispositions expérimentales, sans se livrer à l'examen attentif que le nom de M. Brewster eût exigé. Il était nécessaire que la question fût de nouveau étudiée avec tout le soin possible, indépendamment de toute idée préconçue, et l'on doit savoir gré à M. Helmholtz de s'être acquitté de cette tâche.

Les expériences de M. Brewster ont consisté, comme on sait, à examiner le spectre produit par un prisme, en mettant successivement au devant de l'œil divers milieux colorés. Dans ces conditions, il est à craindre que l'œil ne reçoive, en même temps que la lumière du spectre, une certaine quantité de lumière blanche diffuse, par laquelle tous les phénomènes seraient altérés. M. Helmholtz discute avec beaucoup de soin les circonstances qui favorisent l'action de cette cause d'erreur. Premièrement, quelque pure que soit la matière, quelque parfait que soit le travail du prisme

et de la lentille qui concourent à produire le spectre, l'intérieur et la surface de ces milieux transparents présentent toujours des irrégularités, d'où peut résulter une diffusion sensible. On peut s'en assurer en faisant arriver sur le prisme ou sur la lentille la lumière du soleil dans une chambre obscure, et plaçant l'œil à côté de la direction des rayons régulièrement réfractés : dans cette position, on aperçoit constamment un certain nombre de points brillants dans l'intérieur du verre, et à la surface, des grains de poussière ou des stries.

Les réflexions multiples qui s'opèrent sur les diverses faces du prisme sont une deuxième cause d'erreur à considérer. Il est nécessaire, pour en éviter les effets, de noircir complétement les deux faces horizontales et la face verticale opposée à l'angle réfringent.

En troisième lieu, la lame transparente qu'on place au devant de l'œil agit absolument comme le prisme et la lentille. De plus, si les deux faces de cette lame ne sont pas parfaitement parallèles, les réflexions intérieures produisent des images secondaires qui ne se superposent pas exactement au spectre principal, et qui contribuent ainsi à détruire la pureté des couleurs.

Enfin, lors même que toutes ces influences seraient écartées, on aurait encore à redouter la diffusion qui se produit à l'intérieur même de l'œil. Chacun peut reconnaître, en effet, sans la moindre difficulté, que lorsqu'il regarde un objet brillant, il voit tout autour de cet objet un sorte de nuage faiblement lumineux. Par exemple, si l'on place, la nuit, une lumière près d'une porte donnant dans une chambre moins éclairée, l'ouverture de la porte paraît très-inégalement sombre, suivant que la lumière est cachée ou visible pour l'œil. De même, si l'on regarde un écran noir percé d'un trou par où arrive la lumière du jour, l'aspect de l'écran paraît très-différent suivant que le trou est ouvert ou fermé; si un verre coloré est placé sur le trou, une teinte de même couleur paraît recouvrir tout l'écran. La

structure cellulaire ou fibreuse des milieux transparents de l'œil, et les réflexions intérieures de la lumière incidente, suffisent à l'explication du phénomène.

La considération de ces diverses circonstances rend un compte très-satisfaisant de l'expérience peut-être la plus remarquable de Brewster. D'après ce physicien, en regardant le jaune du spectre à travers un verre coloré en bleu par l'oxyde de cobalt, on voit un blanc parfaitement pur, qui doit être considéré comme indécomposable par le prisme, puisqu'il est produit par des rayons qu'un premier prisme a déjà décomposés. Or, en regardant le jaune du spectre, l'œil voit en même temps les couleurs voisines, et il les voit avec une intensité peu différente de l'intensité qu'elles ont dans la lumière du soleil, tandis que la lumière jaune est prodigieusement affaiblie par une couche un peu épaisse de verre bleu. Il suit de là que la petite quantité de bleu et de rouge qui, par suite des diverses diffusions, peut venir impressionner la rétine au même point que le jaune, suffit pour déterminer l'impression du blanc, en se combinant avec cette couleur.

Pour faire l'expérience de manière à écarter toute influence de la diffusion, M. Helmholtz a adopté la disposition suivante. Un spectre solaire est produit, à la manière ordinaire, au moyen d'un prisme et d'une lentille placés à une distance convenable d'une fente étroite par où arrivent les rayons solaires. L'écran qui reçoit le spectre est percé lui-même d'une fente qu'on peut amener à volonté dans une couleur quelconque. On isole ainsi un faisceau lumineux très-délié formé pour la plus grande partie de rayons régulièrement réfractés, et par conséquent homogènes, mais contenant aussi une petite proportion de lumière diffusée de diverses couleurs. Ce faisceau est reçu sur un second prisme suivi d'une lentille; le groupe des rayons homogènes donne sur un écran convenablement placé une image étroite de la fente, et le groupe des rayons diffusés formant un spectre, la pureté de cette image ne peut en être alté-

rée; quant aux diffusions produites par le prisme et la lentille, elles donnent trop peu de lumière pour qu'on ait à en redouter l'influence (1). On peut ainsi répéter sur une lumière parfaitement pure les expériences de M. Brewster. Les résultats obtenus se trouvent alors tout à fait conformes aux idées généralement admises. Par exemple, le jaune pur, observé à travers un verre bleu d'une épaisseur quelconque, conserve toujours sa teinte jaune, sans jamais passer au blanc.

Les phénomènes de contraste ont dû jouer, dans les expériences de Brewster, un rôle aussi important que les phénomènes de diffusion. Ainsi, lorsqu'on regarde le spectre à travers une couche un peu épaisse d'un liquide brun, on voit le rouge bordé d'une teinte verte qui occupe la place de l'orangé et du jaune. Cette teinte verte ne peut être qu'un effet de contraste; car, en opérant par la méthode rigoureuse qui vient d'être indiquée, il est impossible de communiquer à l'orangé ou au jaune une teinte verte. La coloration violette que prend le bleu, lorsqu'on le regarde à travers un liquide jaune, tel que l'huile d'olive, le suc du *Coreopsis tinctoria,* s'explique exactement de la même manière; c'est un effet de contraste dû à l'affaiblissement des rayons bleus et au voisinage des rayons jaunes à peine affaiblis. Dans tous les cas du même genre, il suffit de bien isoler les rayons sur lesquels on expérimente, pour reconnaître que leur teinte n'est pas modifiable par absorption.

---

(1) Cette disposition expérimentale peut être encore utilement employée pour isoler une partie plus ou moins considérable du spectre. On remplace la fente étroite pratiquée dans le volet de la chambre obscure, par une large ouverture rectangulaire. Le premier spectre est alors impur; mais si on le reçoit sur un écran percé d'une fente très-fine, et si l'on fait arriver la lumière qui traverse la fente sur un prisme suivi d'une lentille, il se produit une portion de spectre dont les couleurs sont d'autant plus intenses que la première fente est plus large. On peut ainsi rendre facilement visible la partie du spectre qui est située au delà de la raie H, et manifester sa teinte violet-lavande.

Enfin, on doit remarquer que, si l'on donne au spectre une très-grande intensité, la teinte des diverses couleurs paraît se mélanger de blanc, et même se modifier un peu, le rouge tirant sur l'orangé, et le vert sur le jaune. De là peuvent résulter des apparences favorables à la théorie de Brewster. Si l'on regarde le bleu d'un spectre très-intense à travers une couche épaisse d'une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, on voit la couleur passer du bleu blanchâtre au bleu foncé; mais il n'y a là qu'une modification de l'impression physiologique produite par les rayons bleus, modification qui résulte de l'affaiblissement de ces rayons, et il est inutile de supposer que la dissolution arrête des rayons diversement colorés, mélangés avec le bleu du spectre.

Note sur la Dilatation de l'eau; par M. Frankenheim (1).

Dans son Mémoire sur la dilatation des liquides, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 325, M. Isidore Pierre a publié les résultats d'expériences très-nombreuses et très-soignées sur la dilatation de l'eau. Ces expériences s'étendent de — 13 à 98 degrés, comprenant par conséquent un intervalle beaucoup plus étendu que celles de M. Despretz. Il était à regretter que M. I. Pierre n'eût donné que les résultats bruts de ses observations, sans calculer une Table contenant les volumes de l'eau de degré en degré. M. Frankenheim a comblé cette lacune, et il nous paraît utile d'insérer ici la Table qu'il a publiée dans les *Annales de Poggendorff*. Les calculs de M. Frankenheim ont été faits avec beaucoup de soin, à l'aide de plusieurs formules empiriques qui ne s'étendaient qu'à des intervalles peu considérables, et dont les coefficients avaient été déterminés par la méthode des moindres carrés.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXXVI, p. 451. — Août 1852.

Voici le tableau dont il s'agit :

TEMPÉRAT.	VOLUMES.	TEMPÉRAT.	VOLUMES.	TEMPÉRAT.	VOLUMES.
— 15°	1,0037584	+ 24°	1,0024648	+ 63°	1,0187954
14	32446	25	27075	64	93677
13	27839	26	29588	65	99465
12	23729	27	32211	66	1,0205326
11	20070	28	34914	67	11244
10	16851	29	37758	68	17226
9	14013	30	40710	69	23270
8	11526	31	43741	70	29376
7	1,0009355	32	46848	71	35542
6	7465	33	50061	72	41769
5	5819	34	53380	73	48054
4	4382	35	56770	74	54399
3	3117	36	60228	75	60782
2	1989	37	63825	76	67239
1	0962	38	67526	77	73750
0	0000	39	71292	78	80316
+ 1	0,9999458	40	75120	79	86928
2	9094	41	79048	80	93600
3	8878	42	83076	81	1,0300316
4	8820	43	87161	82	07090
5	8903	44	91344	83	13906
6	9148	45	95625	84	20779
7	9528	46	99958	85	27692
8	1,0000044	47	1,0104387	86	34652
9	0694	48	08912	87	41657
10	1482	49	13484	88	48709
11	2392	50	18150	89	55803
12	3420	51	22910	90	62943
13	4557	52	27712	91	70124
14	5877	53	33210	92	77347
15	7275	54	38539	93	84611
16	8784	55	43596	94	91905
17	10404	56	48730	95	99247
18	12132	57	53922	96	1,0406627
19	13965	58	59195	97	14035
20	15940	59	64040	98	21488
21	17297	60	71180	99	28967
22	20108	61	76705	100	36490
23	22310	62	82292		

Par la formule qui représente la dilatation de l'eau aux environs de 0 degré, on peut calculer la température du maximum de densité. M. Frankenheim a trouvé 3°,86.

Mémoire sur le Diamagnétisme; par M. Tyndall (1).

(Lu à l'Association britannique pour l'avancement des Sciences, le 2 juillet 1851.)

La première partie du Mémoire de M. Tyndall contient la description d'expériences exécutées avec la balance de torsion, pour rechercher suivant quelle loi la répulsion des corps diamagnétiques dépend de l'intensité de l'électro-aimant. M. Tyndall trouve que cette répulsion varie comme le carré de l'intensité du courant, absolument comme l'attraction des corps magnétiques. Un pareil résultat ayant été obtenu par M. Edmond Becquerel, et publié dans ces *Annales*, nous croyons inutile d'insister sur les expériences de M. Tyndall, et nous nous bornerons à analyser la partie du Mémoire qui traite des propriétés diamagnétiques des cristaux.

M. Tyndall a soumis à une étude attentive l'action exercée par les électro-aimants sur diverses substances cristallisées, taillées en forme de cube ou de sphère. A cet effet, deux masses identiques de ces substances étaient fixées aux deux extrémités d'un très-léger levier en bois, suspendu lui-même à l'extrémité du fil d'argent d'une balance de torsion. A quelques centimètres de distance des extrémités du levier se trouvaient deux électro-aimants cylindriques, égaux et magnétisés par le même courant. La répulsion ou l'attraction était mesurée par la force de torsion nécessaire pour maintenir le levier de bois dans une position constante.

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome II, page 165.

Les expériences ont commencé par le spath d'Islande. Deux sphères de cette substance, d'environ 1 centimètre de diamètre, ont été fixées aux deux extrémités du levier, et ont été successivement disposées de façon que les axes optiques fussent parallèles et perpendiculaires aux axes des cylindres de fer doux des électro-aimants. Dans chacune de ces deux positions, on a retourné les deux sphères sur elles-mêmes.

Les répulsions observées ont été les suivantes :

		Répulsion.
Axes optiques parallèles aux axes des cylindres	1re expérience	28,5
	2e expérience (après retournement.)	27
Axes optiques perpendiculaires aux axes des cylindres	1re expérience	26,5
	2e expérience (après retournement.)	24

L'intensité de l'électro-aimant ayant été augmentée, on a obtenu :

Axes optiques parallèles aux axes des cylindres	1re expérience	57
	2e expérience	53
Axes optiques perpendiculaires aux axes des cylindres	1re expérience	51
	2e expérience	48

De là résulte cette conséquence remarquable, que *le spath est plus fortement repoussé suivant la direction de l'axe que suivant la direction perpendiculaire*; ce qui est entièrement d'accord avec les phénomènes de direction décrits par MM. Tyndall et Knoblauch dans un autre Mémoire.

Le carbonate de fer a été ensuite étudié. L'attraction a été si vive, qu'on n'a placé une sphère de cette substance qu'à une seule extrémité du levier. Voici les attractions observées :

INTENSITÉ DU COURANT.	ATTRACTION OBSERVÉE, l'axe optique étant	
	parallèle à l'axe de l'électro-aimant.	perpendiculaire à l'axe de l'électro-aimant.
0,268	43	30,5
0,364	80	56,0
0,466	129	92,5
0,577	200	142,5 (*)

(*) Ce tableau met d'ailleurs en évidence la loi de la proportionnalité de l'attraction au carré de l'intensité du courant.

L'attraction est ici beaucoup plus grande dans le sens parallèle à l'axe que dans le sens perpendiculaire.

Le sulfate de fer a donné des résultats analogues. Enfin le bismuth s'est aussi comporté de façon à montrer que la situation du plan principal de clivage exerçait une grande influence sur l'énergie de la répulsion exercée par les électro-aimants. Deux cubes de bismuth, de 6 millimètres de diamètre, ont été disposés dans l'appareil de façon que le clivage principal de chacun d'eux se trouvât successivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de l'électro-aimant voisin. On a obtenu les nombres suivants :

INTENSITÉ DU COURANT.	RÉPULSION OBSERVÉE, le clivage principal étant	
	parallèle à l'axe de l'électro-aimant.	perpendiculaire à l'axe de l'électro-aimant.
0,364	11,7	8,0
0,577	34,8	23,0
0,839	78,0	53,0
1,000	111,0	76,5
1,192	153,0	110,0

Les cubes de poudre de bismuth, comprimés suivant un

direction dont M. Tyndall avait précédemment étudié les propriétés avec M. Knoblauch, se sont comportés de la même manière. La direction de la compression a été celle de la plus forte répulsion.

On en jugera par le tableau suivant :

INTENSITÉ DU COURANT.	RÉPULSION OBSERVÉE, la ligne de compression étant	
	parallèle à l'axe de l'électro-aimant.	perpendiculaire à l'axe de l'électro-aimant.
0,577	22	13
0,839	46	31
1,000	67	46
1,192	98	67

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1852.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	756,19	+13,3		755,95	+17,0		755,52	+17,6		755,81	+15,6		+17,9	+10,5	Couvert.............	S. S. O.
2	753,26	+14,8		752,58	+19,8		750,40	+19,0		750,83	+17,3		+20,4	+13,9	Nuageux............	S.
3	753,94	+13,0		754,28	+15,3		753,41	+16,8		754,02	+11,5		+16,9	+11,9	Très-nuageux........	S. O.
4	755,15	+ 8,5		753,80	+13,0		752,57	+13,2		751,06	+12,2		+13,6	+ 7,7	Couvert....	S.
5	746,47	+12,4		746,88	+16,2		746,44	+17,9		750,03	+13,8		+18,4	+10,8	Couvert ; pluie.......	S.
6	756,38	+11,1		757,68	+14,0		759,18	+14,2		761,21	+ 9,5		+14,6	+ 9,5	Nuageux.............	S. S. O.
7	763,88	+ 9,0		763,57	+14,9		763,06	+15,0		764,11	+12,2		+15,2	+ 8,4	Très-nuageux.........	S. O
8	765,78	+13,4		765,63	+17,2		765,43	+17,5		765,75	+13,9		+17,6	+11,5	Couvert.............	S. O.
9	765,11	+12,2		763,92	+16,5		762,45	+17,4		761,37	+12,8		+17,3	+ 8,7	Nuageux	S. O.
10	758,03	+10,6		757,33	+13,5		756,58	+13,8		756,09	+11,1		+14,7	+ 8,0	Nuageux..........	O.
11	752,03	+ 6,3		750,06	+ 9,0		748,45	+10,4		746,66	+10,2		+10,8	+ 5,5	Couvert.............	S. S. E.
12	744,80	+10,1		744,55	+13,2		744,05	+14,4		745,37	+11,1		+13,7	+ 8,8	Très-nuageux....	S.
13	743,14	+ 9,0		742,47	+11,8		742,31	+11,6		742,56	+ 9,7		+12,1	+ 8,0	Brouillard..........	E. N. E.
14	742,49	+ 9,4		743,76	+13,0		743,78	+13,6		743,33	+10,1		+14,0	+ 8,2	Très-nuageux........	O.
15	740,22	+10,8		739,48	+14,8		738,50	+14,7		736,09	+12,2		+16,3	+ 9,8	Nuageux............	S. O.
16	733,79	+13,8		734,28	+17,7		735,02	+16,7		739,39	+11,7		+17,7	+10,8	Beau......	S. S. O. fort
17	739,90	+11,9		740,81	+12,7		741,47	+12,6		743,46	+ 8,2		+13,0	+10,8	Très-nuageux	S. O.
18	748,28	+ 8,7		749,52	+11,1		750,35	+11,5		754,32	+ 6,6		+11,9	+ 7,7	Beau................	S. O. tr.-fort.
19	753,68	+ 8,2		752,53	+13,1		751,10	+12,6		750,92	+11,7		+12,7	+ 5,7	Très-nuageux........	S. S O.
20	747,42	+11,8		745,22	+11,9		745,19	+13,4		746,60	+10,1		+14,5	+10,0	Couvert; pluie........	S.
21	738,75	+11,4		737,21	+14,5		735,35	+14,0		736,22	+12,3		+14,4	+ 9,4	Couvert.	S.
22	737,22	+10,0		733,75	+10,9		732,30	+11,9		733,20	+10,8		+13,0	+ 9,5	Couvert.	O. S. O. fort.
23	745,76	+ 8,0		745,49	+ 8,9		745,00	+ 9,3		736,26	+ 7,3		+10,8	+ 8,5	Couvert.............	O.
24	735,86	+11,2		738,02	+ 9,8		743,05	+ 8,7		751,65	+ 7,5		+12,1	+ 7,8	Couvert ; pluie.......	O. N. O.
25	758,31	+ 6,6		758,61	+ 8,7		758 44	+ 8,6		758,09	+ 5,5		+ 8,6	+ 5,5	Vaporeux..........	N. O.
26	754,55	+ 7,4		753,07	+11,1		751,81	+ 9,9		750,50	+ 9,4		+11,2	+ 4,7	Très-nuageux........	S. S. E.
27	754,60	+ 8,8		756,13	+10,8		757,30	+14,9		759,43	+ 6,1		+13,9	+ 8,5	Très-beau..........	O. S. O.
28	757,14	+ 4,6		755,12	+ 9,2		752,40	+ 9,4		749,00	+ 8,2		+10,1	+ 2,4	Nuageux............	O.
29	746,03	+ 4,7		746,14	+ 6,5		746,39	+ 6,7		748,10	+ 2,5		+ 6,8	+ 4,3	Couvert.............	S. O.
30	732,79	— 0,1		753,66	+ 1,6		753,77	+ 3,4		755,43	+ 4,1		+ 3,5	— 0,1	Brouillard épais......	S. O.
1	757,42	+11,8		757,72	+15,7		756,04	+16,2		755,03	+13,0		+16,7	+10,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	744,57	+10,0		744,27	+12,8		744,02	+13,2		744,87	+10,2		+13,7	+ 8,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,08
3	748,10	+ 7,3		747,72	+ 9,2		747,58	+ 9,7		747,79	+ 7,4		+10,4	+ 6,0	... Moy. du 21 au 30	Terr. 5,93
	750,03	+ 9,7		749,90	+12,6		749,21	+13,0		749,23	+10,2		+13,6	+ 8,2	...Moyenne du mois......	+ 10°,9

ÉTUDES SUR LES TANGUES DES COTES DE LA BASSE NORMANDIE;

PAR M. ISIDORE PIERRE,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Caen.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, séance du 19 janvier 1852.

La tangue joue un si grand rôle dans l'agriculture du littoral de la basse Normandie, que l'importance de son emploi et l'étude du rôle qu'elle peut jouer ont dû éveiller, depuis longtemps, la sollicitude de l'autorité supérieure et l'attention des agronomes.

C'est sur l'invitation bienveillante de l'une de nos grandes illustrations scientifiques contemporaines, sous les auspices de M. Dumas, alors ministre de l'Agriculture et du Commerce, qu'ont été entreprises les études dont j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui les résultats au jugement de l'Académie.

On désigne sous les noms de *tangue, tanque, tangu, cendre de mer, sablon, charrée blanche*, etc., particulièrement dans les départements de la Manche, du Calvados, d'Ille-et-Vilaine, etc., une espèce de sable gris ou blanc-jaunâtre, qui se dépose ordinairement dans les baies, anses, havres, et principalement à l'embouchure des rivières de la basse Normandie et de la basse Bretagne.

Les populations rurales des départements que je viens de citer attachent un tel prix à l'usage de cette tangue sur leurs terres, qu'ils n'hésitent pas à franchir à grands frais des distances considérables pour se la procurer.

J'ai rencontré, près du Mont-Saint-Michel, à l'embouchure du Couesnon, des cultivateurs venus de 43 *kilomètres* pour chercher sur place cette précieuse matière.

Il faut voir, pour en être convaincu, comme toutes ces populations, ordinairement si calmes, se passionnent, s'exaltent et s'irritent à la seule pensée d'une restriction,

d'une modification quelconque dans les limites de l'emplacement où il leur sera permis de continuer le *tanguage*, cette restriction, cette modification dût-elle améliorer le dépôt ou la nature de cette substance, à laquelle elles attachent un si haut prix.

La vue d'un étranger qui visite attentivement leurs *tanguières* est, pour eux, une cause d'inquiétude, et, dans les diverses excursions que j'ai faites pour aller étudier sur place les principaux gisements de tangue et prendre les échantillons que je me proposais de soumettre à l'analyse, on ne manquait jamais de s'informer si je n'avais pas pour mission de préparer quelques entraves au tanguage.

Dans le département de la Manche, surtout, la question des tangues est considérée comme l'une des plus importantes questions agricoles, et hors de laquelle il y aurait péril et cause de ruine, ou tout au moins de grandes perturbations pour l'agriculture du pays.

Principaux gisements.

La bonne tangue ne se dépose pas sur tous les points du littoral de la Manche, mais seulement dans les anses, dans les baies un peu profondes que forment l'embouchure des rivières, tandis que, partout ailleurs, on ne rencontre qu'un sable grossier, plus ou moins coquillier, commun à presque toutes les côtes.

Les gisements de véritable tangue paraissent limités par l'embouchure de la Rance, d'une part, et de l'autre, par la baie des Veys. Les embouchures de la *Rance*, du *Couesnon*, de la *Sélune*, de la *Sée*, de la *Sienne*, de l'*Ay*, de la *Taute*, de la *Vire* et de l'*Aure* sont les plus importants de ces gisements; mais il existe beaucoup d'autres points intermédiaires du littoral qui fournissent cet amendement.

On extrait encore, sur la plage de Tourlaville, près de Cherbourg, un sable fin que l'on emploie aux mêmes usages.

Nous ferons une remarque analogue par rapport au dé-

pôt de sablon de l'embouchure de l'Orne, sablon que l'on désigne et que l'on emploie sous le nom de *tangue*, depuis Caen jusqu'au delà de l'embouchure de la rivière.

J'ai figuré, sur une petite carte réduite, ces divers gisements, depuis Saint-Malo jusqu'à l'embouchure de l'Orne (voir *fig.* 1, *Pl. I*).

Importance de l'extraction de la tangue dans les principaux lieux où elle se dépose.

L'extraction de la tangue, sur le littoral de la Manche, s'effectue sur une échelle immense, et représente un mouvement de fonds considérable, qui s'élève à plusieurs millions de francs.

La qualité de la tangue, la facilité plus ou moins grande avec laquelle elle peut être extraite, l'abondance avec laquelle on la trouve dans les divers lieux où elle se dépose, la viabilité des chemins de transport, sont autant de circonstances qui influent à divers degrés sur l'importance quantitative de l'extraction.

Embouchure de la Rance.

On ne peut guère élever à plus de 12 *à* 15 000 *mètres cubes* l'extraction actuelle de tangue de l'embouchure de la Rance, pour chaque année.

J'ai donné, ci-jointe, une petite carte représentant l'embouchure de cette rivière, depuis Saint-Servan jusqu'à environ 6 kilomètres en amont de l'anse des sablons, d'où provenait l'échantillon que j'ai soumis à l'analyse sous le nom de *tangue* de Saint-Malo (voir *fig.* 2). Les immenses travaux qui doivent relier Saint-Servan à Saint-Malo paraissent avoir diminué notablement l'importance des dépôts de sablon de l'embouchure de la Rance.

Baie du Mont-Saint-Michel.

La baie du Mont-Saint-Michel donne lieu à un mouvement beaucoup plus considérable; mais, de toutes les ri-

vières qui viennent se jeter dans cette baie, c'est le Couesnon dont l'embouchure fournit aux cultivateurs la plus grande quantité de tangue, ce qui tient vraisemblablement à sa position d'une part, et de l'autre, à sa plus facile accessibilité.

Il est difficile, en effet, de trouver, soit pour l'extraction, soit pour le dépôt temporaire des tangues, un emplacement plus commode que l'anse de Moidrey et ses alentours, où se trouvent les principales tanguières de cette partie de la baie du Mont-Saint-Michel (*fig.* 3).

On peut évaluer à 125 000 mètres cubes au moins la quantité de tangue extraite pendant les seuls mois de mai, juin et juillet, à laquelle on peut ajouter environ autant pour le reste de l'année, soit 250 000 mètres cubes pour l'embouchure du Couesnon seulement.

Cette immense quantité de tangue, enlevée d'un seul côté de la rivière, sur la droite, paraît être l'une des causes les plus actives du déplacement du lit de cette rivière à son embouchure (1). S'il faut en croire les dires des riverains, ce déplacement se continue toujours dans le même sens, depuis quelques années, à tel point que, si cet état de choses continuait, le tanguage y deviendrait bientôt assez difficile, sinon impossible. On m'a affirmé que le lit du Couesnon, dans la seule année 1851, s'est rapproché, sur certains points, de plus de 50 mètres de la route qui conduit de Pontorson au Mont-Saint-Michel.

Les riverains, à tort ou à raison, attribuent ce fait aux

---

(1) L'enlèvement de la tangue est prohibé sur la rive gauche du Couesnon. Cette prohibition du tanguage sur la rive bretonne est fondée sur la nécessité de la conservation des digues qui couvrent les bas-fonds submersibles connus sous le nom de *marais de Dol.*

C'est par des motifs semblables que le préfet de la Manche, en 1832, a pris un arrêté qui défend le tanguage sur la rive droite du Couesnon, en aval du Bas-Coin, tandis qu'on continue à le laisser exercer dans l'anse de Moidrey, où il peut être pratiqué sans danger pour les propriétés riveraines (*Annuaire de la Manche*, 1851).

restrictions que l'on apporte chaque jour à l'emplacement des tanguières non prohibées.

La tangue remonte assez loin dans le Couesnon, vers Pontorson, et certains propriétaires ont eu l'heureuse idée de faire creuser, autour de leurs propriétés, des fossés qui communiquent avec la rivière; il se dépose, dans ces fossés, beaucoup de tangue, qu'ils font extraire deux fois l'année. Cette pratique leur évite des frais considérables de déplacement et de charroi.

On ne sera pas très-éloigné de la vérité, en admettant que la quantité de tangue extraite à l'embouchure des autres rivières qui viennent verser leurs eaux dans la baie du Mont-Saint-Michel est à peu près égale à celle que fournit l'embouchure du Couesnon, de sorte qu'il sort annuellement, de la seule baie du Mont-Saint-Michel, au moins 500 000 mètres cubes de tangue.

Les tanguières les plus importantes de cette baie, après celles de Moidrey, sont celles des embouchures de la *Sélune* et de la *Sée*, représentées *fig.* 4, à l'échelle de $\frac{1}{80}$ de millimètre par mètre.

La baie de *Régnéville*, à l'embouchure de la *Sienne*, fournit aussi annuellement au moins 600 000 mètres cubes de tangue, prise depuis Régnéville jusqu'au pont de la Roque, et dans la mare de *Montmartin-sur-Mer*.

La petite carte figurée (*fig.* 5), qui représente cette baie, montre quelle multitude de chemins partent de tous ses points comme autant d'artères qui vont porter tout à l'entour, et souvent fort loin, cet amendement vivifiant auquel les cultivateurs attachent un si grand prix.

Ajoutons à ces voies de transport si nombreuses, le canal de Coutances au pont de la Roque, presque uniquement construit pour le transport des tangues, afin de rapprocher des environs de cette ville les tanguières de la baie de Régnéville, et pour éviter aux fermiers des chemins diffi-

cultueux, des côtes pénibles à monter avec une matière si pesante comme chargement.

Autour de Régnéville et du pont de la Roque, comme autour des tanguières principales du Mont-Saint-Michel, l'affluence des voitures est telle, dans certaines saisons de l'année, qu'on les compte souvent par milliers; que la fréquentation des routes par les voitures publiques et particulières devient difficile, et l'entretien de ces routes extrêmement dispendieux et peu facile à réaliser.

Le havre de Saint-Germain, connu aussi sous le nom de *havre de Lessay*, est le siége d'une extraction, dont l'importance est comparable à celle de la baie de Régnéville, puisqu'on la porte à environ 550 000 mètres cubes par an, d'après des renseignements assez concordants pris sur les lieux mêmes, dans deux voyages différents que j'ai eu l'occasion de faire au sujet de ce travail.

Il semble résulter aussi de ces renseignements, que le tanguage a pris, à Lessay, beaucoup plus d'importance depuis une dizaine d'années, et voici comment : Plusieurs communes riveraines de la baie avaient fait des démarches auprès de l'autorité administrative pour obtenir la fermeture du havre de Lessay, afin de pouvoir s'affranchir des frais d'entretien des digues qui protégent une partie de leurs terres contre l'effet des grandes marées, effet qui se fait sentir jusqu'au fond du havre. Les communes plus intéressées à la conservation de l'état de choses actuel, firent tout ce qu'elles purent pour déterminer un grand nombre d'habitants de communes un peu éloignées à venir prendre de la tangue pendant l'enquête qui fut faite à cette occasion, afin de donner à leur cause plus d'importance.

Les nouveaux usagers se trouvèrent bien de l'emploi de cette matière, et l'ont continué depuis.

La quantité de sablon qu'on enlève annuellement près de Cherbourg, sur la grève de Tourlaville, à droite de la jetée

de l'est, peut s'élever à environ 50000 mètres cubes. Pendant deux cent cinquante à trois cents jours de l'année, plus de deux cent cinquante voitures, à raison de $\frac{3}{4}$ de mètre cube chacune, sont extraites chaque jour sur la plage, à marée basse.

Cet enlèvement de sablon, d'environ 200 mètres cubes par jour, dans un espace extrêmement circonscrit, a inspiré des craintes aux propriétaires des bords de la grève; et pour calmer leur crainte, et éviter jusqu'à la possibilité d'une menace de dégradation, l'autorité municipale est intervenue pour fixer des limites au delà desquelles les chargements doivent être effectués.

Le petit croquis figuré (*fig.* 7) peut donner une idée de la position où les cultivateurs vont prendre le sablon.

La baie des Veys livre aussi aux cultivateurs une quantité considérable de tangue.

Le grand Vey en fournit annuellement plus de 80000 mètres cubes, répartis entre les communes de Brevands, Tribehoux et Carentan. Le canal de Carentan seul en exporte environ 30000 mètres cubes; le reste est exporté par des voitures qui chargent directement sur certains points de la grève; la majeure partie est extraite par des gabarriers, qui en font commerce.

Le petit Vey en donne aussi, chaque année, environ 40 à 45000 mètres cubes, dont une partie est transportée par le canal de Vire-et-Taute jusqu'à Saint-Lô, pour, de là, aller encore beaucoup plus loin.

J'ai donné (*fig.* 8) un croquis de la baie des Veys, à l'échelle de $\frac{1}{80000}$.

Enfin, l'embouchure de l'Orne (voir *fig.* 9), entre Ouistreham et les environs de Sallenelles, fournit annuellement à l'agriculture et à l'horticulture une certaine quantité de sablon ayant quelque analogie avec les tangues. On en peut évaluer l'importance à environ 6000 mètres cubes.

Pour résumer en chiffres l'importance approximative de

l'extraction de la tangue sur la partie du littoral de la Manche, comprise entre Saint-Malo et l'embouchure de l'Orne, nous allons rappeler les chiffres, essentiellement variables entre certaines limites d'une année à l'autre, qui expriment la part afférente à chacun des principaux gisements :

	m. cub.
Embouchure de la Rance, environ	15 000
Embouchure du Couesnon	250 000
Autres rivières versant leurs eaux dans la baie du Mont-Saint-Michel	250 000
Baie de Régnéville	600 000
Baie de Saint-Germain	550 000
Cherbourg	50 000
Baie des Veys	130 000
Embouchure de l'Orne	6 000
On peut, en outre, sans exagérer, porter encore certainement à plus de 100 000 mètres cubes la tangue prise dans d'autres petites baies intermédiaires non citées dans cette revue	100 000
	1951 000

c'est-à-dire qu'il est extrait, chaque année, sur ce littoral assez borné, qui se réduit presque au littoral du seul département de la Manche, près de *deux millions de mètres cubes de tangue,* représentant plus de *deux milliards de kilogrammes.*

Procédés divers employés pour l'extraction de la tangue. — Prix de revient.

La manière d'extraire la tangue varie suivant qu'elle est extraite sous l'eau à une certaine profondeur, ou à découvert, après la retraite des eaux, à marée basse.

Ces procédés d'extraction peuvent se réduire à trois principaux :

1°. Le draguage ;
2°. Le bêchage ;
3°. Le havelage.

Le draguage est employé pour le chargement des gabarres, plus particulièrement dans les parties inaccessibles ou peu accessibles aux voitures.

Le chargement de ces gabarres se fait ordinairement avec une drague à manche plus ou moins long, comme le chargement des petits bateaux qui font l'extraction du sable dans certaines rivières, dans la Seine par exemple, en amont du pont d'Austerlitz.

Ce draguage de la tangue se fait quelquefois sous l'eau, mais, le plus habituellement, les gabarriers qui s'occupent de l'extraction de la tangue vont s'échouer à marée basse sur les tanguières, et sont ensuite renfloués par la marée montante, qui leur permet d'aller décharger leur tangue au lieu de destination ou sur des grèves peu éloignées, pour retourner ensuite faire un nouveau chargement.

Le bêchage se fait de plusieurs manières, suivant l'épaisseur de la couche de tangue, et surtout suivant la nature de la tangue que l'on se propose de prendre. Quelquefois on ne fait que gratter la surface de la tanguière à la pelle, à la profondeur de 2 à 5 centimètres ; d'autres fois on fait un véritable bêchage, à des profondeurs qui vont souvent jusqu'à 10 ou 12 centimètres, et quelquefois même jusqu'à 15 ou 20 centimètres.

Plus de la moitié de la tangue employée en agriculture est ainsi extraite par bêchage.

Il arrive encore parfois que certains cultivateurs, dans quelques tanguières, rejettent de côté la couche supérieure pour bêcher la tangue située au-dessous, parce qu'elle convient mieux à leurs terres.

Le *havelage* est une opération plus compliquée, et qui fournit une tangue généralement plus estimée ; cette tangue se trouve ordinairement dans la couche superficielle des tanguières. Elle est d'abord *hersée* sur place dans tous les sens, puis rassemblée par petits tas avec une machine particulière connue sous le nom de *havet* ou mieux de *havel*.

Cette petite machine, dont la *fig.* 10 peut donner une idée, est composée d'une espèce de brancard formé de deux limons *ab*, *cd*, implantés dans une forte planche EF, d'environ $1^m,60$ à $1^m,80$ de longueur, à laquelle ils sont assujettis au moyen des barres *bg* et *dh*. Un châssis *mnop* est ajusté sur les limons, assujetti contre la planche EF au moyen de chevilles, et soutenu par les arcs *mr* et *pq*; enfin, une lame de fer *xy* d'environ 5 millimètres d'épaisseur sur 12 à 15 centimètres de hauteur, est fixée à la partie antérieure et inférieure de la planche au moyen de trois fortes vis, de manière à la déborder inférieurement de 5 à 6 centimètres.

Lorsqu'on veut se servir du havel, on y attelle un cheval, et un homme, appuyé sur le châssis, dirige l'opération, qui se fait en tournant du côté où l'on veut rassembler la tangue en monceau.

Une pression plus ou moins forte exercée sur le châssis, suivant l'épaisseur de la couche; un ou deux tours de plus, faits consécutivement et d'un mouvement spiraloïde, c'est-à-dire en se rapprochant du centre, permettent de faire les tas plus ou moins gros, plus ou moins écartés les uns des autres.

Ces tas sont ensuite chargés dans des voitures et conduits, soit en dépôt temporaire sur des grèves peu éloignées, soit au lieu de leur destination.

La tangue lessivée par les sauniers pour l'extraction du sel est ordinairement de la tangue havelée, ramassée dans des conditions particulières, favorables à son enrichissement en sel.

L'extraction de la tangue se fait, soit directement par le consommateur, soit par des personnes qui en font profession et commerce, soit par le concours simultané de ces deux sortes de personnes.

Lorsque le consommateur fait lui même sa récolte de tangue, ou bien il la charrie de suite chez lui, ou il la laisse

en dépôt pendant quelques mois, à peu de distance des tanguières, pour la charrier ensuite à loisir.

Les propriétaires de ces chantiers de dépôt temporaire réalisent quelquefois d'énormes revenus par des locations parcellaires. Ainsi, près des tanguières de Moidrey, les chantiers de dépôt se louent depuis 0f,90 le mètre carré jusqu'à 4f,50, ce qui procure un revenu énorme, fabuleux, puisqu'il s'élève à 9000 fr. par hectare au minimum, et peut atteindre le chiffre de 45000 fr. par hectare! et quelquefois il arrive que certaines places sont louées successivement, dans la même année, à deux personnes différentes.

Les places les plus chères, on le devine bien, sont celles qui sont en même temps le plus à proximité de la tanguière et de la route, et, en outre, un peu élevées, pour mettre la tangue à même de *mieux s'égoutter, car on s'accorde à dire que la tangue est d'autant meilleure à employer qu'elle est mieux égouttée.*

Nous ne dirons rien de l'extraction de la tangue par les gabarriers qui en font profession et commerce; mais, dans les tanguières facilement accessibles aux voitures, un certain nombre d'habitants du rivage s'occupent de l'extraction, et revendent ensuite aux cultivateurs, le plus ordinairement à ceux à qui l'éloignement des tanguières ne permet pas de venir assez souvent pour pouvoir faire par eux-mêmes leur approvisionnement.

Dans le havre de Lessay, l'extraction de la tangue se fait dans des conditions particulières que je n'ai rencontrées nulle part ailleurs: la tangue n'est pas toujours à qui veut la prendre, dans toutes les parties du havre; la plus grande partie du sol qui constitue les tanguières, surtout vers l'extrémité qui regarde la commune de Lessay, appartient en propriété à des particuliers. Dans le plus grand nombre de ces parcelles se trouvent des espèces d'îlots qui servent de chantiers de dépôt. Ces îlots, dont le sol est assez élevé

pour se trouver au-dessus du niveau des grandes marées, renferment presque tous quelques petits bâtiments pouvant, au besoin, servir d'abri et de refuge aux travailleurs, et qui servaient autrefois d'ateliers pour l'extraction du sel, alors que le saunage était encore pratiqué avec avantage. Mais les propriétaires de ces îlots ou *grèves* et du terrain environnant, quoique portant encore aujourd'hui le nom de *sauniers*, ont à peu près tous abandonné complétement cette industrie, depuis que le tanguage a pris une si grande importance.

Plusieurs de ces grèves sont placées sur les rives du havre, de manière à permettre avec la terre ferme une communication permanente et facile pour l'exportation des tangues qui s'y trouvent en dépôt. D'autres, plus éloignées du rivage, ne peuvent communiquer avec le dehors qu'au moment de la basse mer, et quelquefois même est-on encore obligé de traverser des flaques ou des filets d'eau qui ont jusqu'à 30 ou 40 centimètres de profondeur.

Le dépôt de la tangue sur ces grèves ne se fait pas toujours aux mêmes conditions pour le consommateur; tantôt, les sauniers récoltent et emmagasinent la tangue pour leur compte, et la revendent ensuite aux consommateurs qui viennent la prendre et la charger; tantôt le cultivateur fournit harnais et voitures, et le travail du saunier se borne à ramasser la tangue et à la charger; tantôt enfin (et c'est ce qui a presque toujours lieu pour la tangue havelée), le saunier se borne à rassembler la tangue en petits tas que le cultivateur fait charger et conduire en dépôt sur les grèves, pour la charrier ensuite lorsqu'il le jugera convenable.

En un mot, le saunier fait presque toujours, à des conditions déterminées, une plus ou moins grande partie de la récolte; il y est même doublement intéressé, d'abord par le salaire qu'il en retire, et ensuite, parce qu'il évite et

empêche ainsi les dégradations que pourraient éprouver sa tanguière et sa grève, si la récolte était abandonnée à des mains inintelligentes et hors de sa surveillance.

C'est peut-être en partie à cette circonstance qu'il faut attribuer la réputation croissante que la tangue de Lessay acquiert depuis un petit nombre d'années.

Le prix de la tangue, sur place et prise sur les grèves, varie, pour un même gisement, suivant sa qualité, et pour des gisements très-distants, suivant les difficultés que peut offrir son extraction. Ainsi, sur les grèves de Moidrey, les tanguiers de profession la vendent de 45 à 55 centimes le mètre cube, à prendre dans leurs chantiers.

Au pont de la Roque, le prix est à peu près le même; pour les cultivateurs de l'intérieur, le canal de Coutances peut la livrer aux consommateurs à 1 franc la tonne, soit de $1^f,20$ à $1^f,40$ le mètre cube, et leur éviter ainsi le parcours de plusieurs côtes difficiles. Le canal fournit, en outre, aux consommateurs, sur le bord de ses bassins, un emplacement convenable pour laisser leur tangue en dépôt, s'ils consentent à en prendre au moins la charge d'une gabarre.

A Lessay, le mètre cube, pris sur les grèves des sauniers, coûte, en première qualité, de 80 centimes à 1 franc, lorsqu'il a été ramassé et mis en dépôt par ceux-ci; il coûte de 25 à 35 centimes en dernière qualité, connue dans le pays sous le nom de *sable vain*.

La tangue de la baie des Veys se vend, à Saint-Lô, dans les chantiers du canal de Vire-et-Taute, $1^f,80$ le mètre cube, après avoir parcouru sur le canal environ 35 kilomètres. Sur ce prix, il est prélevé 60 centimes pour frais de péage et de transport, de sorte que le prix réel varie de $1^f,20$ à $1^f,80$ entre la première station et Saint-Lô.

Nous croyons pouvoir admettre que l'extraction doit être, en moyenne, plus dispendieuse pour les cultivateurs qui viennent de loin l'effectuer eux-mêmes que pour les

tanguiers de profession, et que la différence de ces frais d'extraction représente le bénéfice des tanguiers. Nous devons être bien près de la vérité en prenant pour prix moyen ceux que nous venons d'indiquer.

Mais, pour le consommateur, il faut ajouter à ce prix celui du transport, qui est fort dispendieux, car on ne peut guère élever à plus de 15 à 16 hectolitres la charge moyenne des voitures qui sont habituellement employées à ce transport. Ce supplément de dépense, qui représente le loyer du harnais et le salaire du charretier et d'un aide pour activer le chargement, élève certainement à 2f,50 au moins le prix moyen de revient de la tangue rendue chez le consommateur. Pour ceux qui viennent la chercher de 30 à 40 kilomètres de distance, et le nombre paraît en augmenter chaque jour, ce prix doit être porté à 3f,50 ou 4 francs au moins.

Si nous rapprochons ces données de celles que nous avons rapportées au sujet de l'importance de l'extraction, il est facile de voir que cette pratique du tanguage représente un mouvement annuel de fonds qui doit s'élever à environ 4 ou 5 millions de francs, dont l'agriculture fait directement tous les frais, et dont nous pouvons hardiment imputer plus de la moitié, nous pourrions même dire les deux tiers, au seul département de la Manche.

Les cultivateurs normands et ceux d'Ille-et-Vilaine vont aux tanguières dans un rayon limité par le profit qu'ils en tirent, comparé, hors de proportion quelquefois, avec les frais du voyage. Les canaux de Coutances et de Vire-et-Taute ont été creusés en partie pour faciliter le transport des tangues dans l'intérieur des terres.

Ancienneté de l'usage de la tangue.

L'usage de la tangue doit être fort ancien dans la basse Normandie, car M. Léopold Delisle a trouvé, dans le dépouillement d'un grand nombre de cartulaires normands du

moyen âge, des pièces relatives à la concession du droit de tanguage en divers lieux, et ces pièces remontent au XIIe siècle. (LÉOPOLD DELISLE, *Études sur l'état de l'agriculture en Normandie au moyen âge.*)

On se servait dès lors du nom de *tangue* encore employé de nos jours.

En 1186, Richard du Hommet, dans l'intérêt des salines du couvent du Mont-Saint-Michel, défendit à ses hommes de prendre de la tangue à Saint-Germain-sur-Ay (1).

Une charte de l'évêque de Coutances mentionne l'extraction de la tangue à Tourville en 1192 (2).

La tangue est également citée sur les grands rôles de l'échiquier de Rouen, par Adam de Portu, en 1198 (3).

---

(1) Ricardus de Humeto, omnibus fidelibus ad quos presens carta pervenerit, in Domino salutem.

Noverit universitas vestra quod abbas Robertus et conventus Montis Sancti-Michaelis de periculo maris requisierunt me multociens super quadam mala consuetudine et injusta quam homines mei et homines vicinorum, occasione hominum meorum, in terra Sancti-Michaelis apud Sanctum-Germanum de Focherevilla exercebant. Accipiebant enim *tangam* sine licentia et assensu baillivorum abbatis in grande dampnum monachorum; nam saline eorum ex hoc in manerio perdebantur. Intelligens ergo michi et meis heredibus hoc apud Dominum periculosum esse (quippe qui manerium illud defendere teneor et servare, sicut liberam et quietam elemosinam, que de feodo meo descendit), pro reverentia et amore Dei et beati archangeli, nec non et precibus et instancia predicti abbatis et monachorum, prefatam pravam consuetudinem et injustam de manerio illo prorsus auferre curavi.

Statuo igitur et confirmo et hac presenti carta mea firmiter in perpetuum stabilio, ne quis heredum vel hominum meorum in manerio Sancti-Michaelis de Focherevilla *tangam* capiat, sed quieta sit et libera semper abbati et monachis, ut eam donent, aut vendant, aut teneant, aut quibus modis eis placuerit suam voluntatem de ea sicut de sua propria faciant. Et propter hanc iniquam et injustam consuetudinem de manerio delendam, et contra omnes homines tam meos quam alios defendendam, dederunt michi predictus abbas et monachi decem libras andegavensium. Actum est hoc anno Domini millesimo centesimo octogesimo sexto, etc. (*Manuscrit* 34 *de la Bibliothèque d'Avranches*, f. xlv).

(2) Willelmus de Sancto Johanne dedit Lucerne quicquid habebat in Torvilla... excepta *tangua* (*Cartulaire de la Luzerne*, page 53).

(3) Adam de Portu, xxxvj de *tangua* (Rot. Scacc., tome II, page 299).

Liéceline, fille de Hascouf de Soligny, donna aussi, vers la même époque, aux moines de Savigny, droit d'usage dans sa tanguière (1).

Roger de Surville vendit aussi, à peu près vers cette époque, aux chanoines de Blanchelande, un droit pareil, pour 100 sous d'angevins (2).

En 1395, Michel de Villaines déclarait pouvoir et devoir, à raison de sa seigneurie, prendre ou faire prendre de la tangue aux lisières du pont de la Roque (3).

Aujourd'hui les étrangers qui suivent certaines routes voisines du littoral de la Manche sont frappés du nombre prodigieux des voitures employées au transport de la tangue; il est très-probable qu'il en était de même au moyen âge, car on donnait à beaucoup de chemins conduisant à la mer, le nom de chemins *tangours* ou celui de chemins *sablonnours*.

Ainsi, une charte de 1331 cite à Saint-Pair ou à Saint-Planchais le chemin *tangoour*. C'est peut-être le chemin qui va de Queron-ès-Tanguières cité en 1336 dans le cahier des chartes de Saint-Pair (f. 6, v.; n. lvij).

On retrouve aussi des chemins tangours à Saussai et à Danneville (4).

Ils sont appelés chemins sablonnours à Benoîtville (5), et à Sotteville (6).

---

(1) Dedi et concessi in perpetuam elemosinam, liberam penitus et quietam, in *tangaria* mea, *tangam* prædictis monachis in usus hominum suorum de Vacuavalle (*Archives nationales*, L, 1146, 15).

(2) Vendidi eisdem canonicis de Blancalanda, per C solidos andegavensium, *tangam* capiendam in terra mea ubicumque eisdem canonicis fuerit opportunam (*Archives de la Manche*, Blanchelande).

(3) *Archives nationales*, p. 289, n. lvj.

(4) ..... Et butat ad queminum *tangoour* (Rentier de Danneville, f. jii, v.).

(5) Rentier de Benestreville, f. xxvij, v.

(6) Rentier de Benestreville, f. lxxxiij, v.

On a trouvé aussi, dans les archives de Saint-Lô, des actes authentiques datés de 1534, et qui font déjà mention de l'usage de la tangue.

Alors, comme aujourd'hui, les consommateurs de tangue étaient en grand émoi en présence de toute espèce de mesure qui pouvait leur paraître une entrave mise à l'usage de cette matière à laquelle ils attachaient, comme leurs descendants, une très-grande importance.

D'après M. Frestel, de Saint-Lô, qui s'est occupé du dépouillement de ces pièces historiques, l'extraction et le transport de la tangue étaient alors, pour les fiefs riverains de la Vire, les sources de revenus considérables.

« Ainsi, en 1534, les seigneurs de Graignes (1) obtinrent de prélever, comme redevance, un droit de congé sur les individus qui s'occupaient de l'extraction et du transport de la tangue.

» Plus tard, en 1553, la baronnie de Neuilly (2), fief dépendant de l'évêché de Bayeux, fut autorisée par lettres royales à pouvoir exiger légalement un péage sur les bateaux transportant tangues et sablons depuis Neuilly jusqu'aux Claies-de-Vire.

» D'après l'acte, *cet arrêt du roi n'était qu'une confirmation de ce qui se faisait de temps immémorial.*

» En 1718, la ville de Saint-Lô, assistée de plusieurs paroisses voisines, soutint devant le conseil d'État un procès considérable contre une dame de Saint-Gilles qui voulait exiger aussi un droit de péage.

» Les requérants, au nombre de leurs considérants, faisaient humblement remarquer à Sa Majesté que l'établissement de ce nouvel impôt rendrait le sable de mer inabordable aux cultivateurs qui, privés de cet agent de fertilité,

(1) Graignes est situé sur la rive droite de la Taute, à environ 6 kilomètres en amont de Carentan, entre cette ville et Tribehoux.

(2) Neuilly est sur la rive droite de la Vire, à 15 ou 16 kilomètres en aval de Saint-Lô.

laisseraient en friche une partie de leurs terres, et se trouveraient ainsi dans l'impossibilité de payer leurs tailles et autres droits dus à Sa Majesté.

» A cette époque (1718), la tangue extraite du grand Vey était évaluée à plus de 4 500 *navées* représentant environ 35 000 mètres cubes. »

Quant au prix de revient de la tangue à cette époque, il paraît que la navée coûtait, fin d'août, environ 18 livres; en hiver et au printemps, environ 10 à 11 livres, ce qui en porterait le prix du mètre cube entre 1 livre 5 sols et 2 livres 5 sols; somme bien supérieure au prix actuel, si l'on tient compte de la différence des temps et de la diminution de valeur relative de l'argent.

Travaux antérieurs relatifs à la nature des tangues.

Il y a déjà longtemps que l'on a soumis à l'analyse chimique divers échantillons de tangues et de sables marins employés comme amendements; ainsi, vers 1822, M. Chevreul fit l'analyse d'un sable de mer de Cherbourg, qui lui avait été remis par M. de Grimaldi (1).

On doit à Vitalis l'analyse d'une tangue d'Avranches (2).

M. Payen a donné aussi l'analyse d'une tangue dont j'ignore la provenance, et dont la composition est presque identique avec celle qu'a étudiée Vitalis (3).

Il y a une dizaine d'années environ, la Société d'Agriculture d'Avranches avait chargé une Commission, prise dans son sein, de faire l'étude chimique des tangues. Diverses circonstances, qu'il est inutile de rappeler ici, empêchèrent cette Commission de s'occuper du travail dont elle était chargée; mais plusieurs recherches individuelles répondirent à l'appel de cette Société.

M. Clauss, d'Avranches (ancien notaire à Versailles),

(1) *Voir*, à la fin du Mémoire, la pièce justificative n° 1.
(2) *Voir* la pièce justificative n° 2.
(3) *Voir* la pièce justificative n° 3.

donna une analyse extrêmement circonstanciée d'un échantillon de tangue prise sur la rive droite de la Sée (1).

Vers la même époque, M. Marchal, ingénieur des Ponts et Chaussées, fit l'analyse d'une quinzaine d'échantillons de tangues pris sur les bords de la Sélune, de la Sée, dans l'anse de Moidrey et dans diverses autres parties de la baie du Mont-Saint-Michel, au pont de la Roque, à Lessay et dans la baie des Veys (2).

Les résultats de ces analyses ont été consignés dans un tableau synoptique imprimé dans l'*Annuaire de l'Association normande pour* 1844.

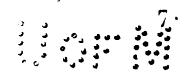
M. Baude a publié dans la *Revue des Deux-Mondes*, année 1850, un article intéressant sur les côtes de la Manche et sur la presqu'île du Cotentin, article dans lequel il a rapporté les résultats d'une analyse faite à l'École des Mines, par M. Bouquet, chimiste-essayeur attaché au laboratoire d'essais de cet établissement (3). L'article de M. Baude cite encore les résultats obtenus par M. Marchal.

Enfin, il a été fait encore à l'École des Mines, sous la direction de M. Rivot, ingénieur des Mines et chef des travaux du laboratoire de cette école, quelques analyses inédites de tangues diverses du pont de la Roque et de Carentan, sur des échantillons transmis par M. Baude (4).

Tels sont, à ma connaissance, les travaux publiés jusqu'à ce jour sur la composition chimique des substances dont l'étude fait l'objet de ce travail.

Lorsque, dans ces travaux divers, on compare les résultats obtenus par l'analyse de tangues indiquées comme provenant d'un même gisement, on est frappé des différences quelquefois considérables qui existent entre les proportions d'un même élément trouvées par divers observateurs : ainsi, l'analyse de M. Marchal assigne 31 pour 100 de car-

(1) *Voir* la pièce justificative n° 4.
(2) *Voir* la pièce justificative n° 5.
(3) *Voir* la pièce justificative n° 6.
(4) *Voir* la pièce justificative n° 7.



bonate de chaux à la tangue prise dans l'anse de Moidrey; celle de M. Bouquet lui en assigne 44 pour 100.

Les résultats publiés par M. Marchal donnent 44 pour 100 de carbonate de chaux dans la tangue bêchée du pont de la Roque; les analyses faites à l'École des Mines donnent de 54 à 64 pour 100 de carbonate de chaux dans les divers échantillons de tangue provenant de la même localité. On remarque des différences du même ordre dans les proportions relatives des autres éléments.

Je pense qu'il est permis d'attribuer au moins une partie de ces différences à la manière dont on a choisi les échantillons d'essai, et comme les travaux auxquels je viens de faire allusion ne contiennent, pour la plupart, aucune indication précise à ce sujet, il est impossible d'en faire l'objet d'une discussion quelconque.

Pour éviter, autant que possible, d'encourir le même reproche, j'ai cru devoir aller chercher moi-même, sur place, presque tous les échantillons des matières que je me proposais de soumettre à l'analyse.

Je n'ai pas dû oublier non plus que j'avais reçu pour mission d'étudier la question au point de vue agricole et pratique, et voici comment j'ai cherché à me procurer un échantillon moyen des tangues propres à chaque localité. Au lieu de prendre, dans un point déterminé des tanguières, une quantité convenable de matière, ce qui eût pu me placer dans des conditions tout à fait exceptionnelles et nullement en rapport avec celles des tangues *marchandes et usuelles*, je parcourais les chantiers de dépôt, et je prenais *sur un très-grand nombre de monceaux*, *dans leurs diverses parties*, une petite poignée de tangue; après avoir réuni toutes ces poignées, ce qui m'en donnait quelquefois un volume assez considérable, je mélangeais bien le tout, et j'en prenais ensuite assez pour remplir une petite caisse de 6 à 15 litres de capacité.

Je me suis attaché à effectuer ces prélèvements de préfé-



rence sur les monceaux entamés, et souvent pendant le chargement des voitures qui enlevaient la tangue des chantiers pour la porter chez les cultivateurs.

Il m'est arrivé, plus d'une fois, de prélever ces prises d'échantillons sur plus de cent cinquante monceaux provenant d'un même gisement, et représentant des tangues considérées par les praticiens comme de même nature.

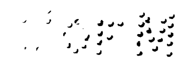
Je n'ai jamais manqué non plus de profiter de la présence des cultivateurs ou de leurs agents dans les chantiers de dépôt, pour obtenir d'eux tous les renseignements propres à m'éclairer. Souvent mes questions étaient reçues d'abord avec une certaine défiance ; mais, presque toujours, quelques explications dans lesquelles je m'efforcais de mettre en jeu leur intérêt personnel, quelques observations simples, avaient bientôt rétabli la confiance, et j'ai eu bien souvent à me louer d'avoir persisté dans cette voie.

Les caisses d'échantillons dont je viens de parler étaient assez bien fermées pour éviter des fuites et pour s'opposer à l'introduction de matières étrangères.

Avant d'être soumis à l'analyse, chaque échantillon était exposé à l'air pour en obtenir une dessiccation spontanée qui le rendît coulant. On le brassait alors à plusieurs reprises, et c'est sur la matière ainsi préparée que l'on prenait l'échantillon d'essai définitif.

Pour me rendre compte de la précision sur laquelle je pouvais compter dans des analyses de cette nature, j'ai fait plusieurs dosages des éléments similaires d'un même échantillon, ce qui m'a donné les résultats suivants :

	1re prise d'essai.	2e prise d'essai.
Matières insolubles dans l'acide...	»	»
Acide nitrique très-étendu, à froid.	64,12	64,17
Chlore....................	0,14	0,13
Acide sulfurique..............	0,05	0,08
Carbonate de chaux...........	31,57	31,61
Matières précipitées par l'ammon..	0,44	0,44
Eau.....................	2,03	1,96



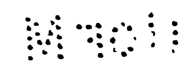
Je n'ai pas cru devoir pousser plus loin la comparaison ; la concordance remarquable des dosages similaires, en admettant même qu'elle n'offrît pas toujours ce même degré d'exactitude, n'en prouve pas moins qu'en s'entourant des précautions auxquelles j'avais cru nécessaire de me soumettre, on peut compter sur une certaine précision dans les dosages.

Il est extrêmement vraisemblable que l'on eût trouvé des discordances d'une certaine importance en effectuant chaque prise d'essai sur un point unique, et que l'on se fût peut-être ainsi exposé à faire l'analyse d'échantillons anormaux, exceptionnels, même pour la localité qui les aurait fournis.

Il y avait deux manières de faire ces sortes d'analyses : dans l'une, on pouvait se proposer de déterminer la nature et les proportions de *tous les éléments* que renferme chaque tangue ; dans l'autre, on pouvait se borner à déterminer la nature et les proportions des éléments susceptibles d'être assimilés immédiatement au profit de la végétation, ou du moins susceptibles d'être facilement assimilables, telles que matières organiques, azote, chlorures, sulfates, soude et potasse solubles dans l'eau ou dans les acides très-étendus, acide phosphorique, magnésie, carbonate de chaux, oxyde de fer, alumine et silice solubles dans l'eau ou dans les acides très-affaiblis. Le reste de la matière ne peut et ne doit être considéré que comme simple diviseur du sol, et incapable d'assimilation, au moins pour un temps considérable, nécessaire pour sa très-lente altération, préliminaire indispensable de l'assimilabilité.

C'est ce dernier point de vue auquel je me suis arrêté, parce que je le crois le plus propre à faire prévoir le mode d'action d'une tangue donnée sur le sol qui la reçoit ; c'est, à ce qu'il m'a semblé du moins, le point de vue véritablement agronomique de la question.

Je passe maintenant à l'exposé des résultats obtenus par



l'analyse de chacun des échantillons de tangue sur lesquels ont porté mes études.

I. — *Tangue de Saint-Malo.*

Prise à l'embouchure de la Rance (anse des Sablons), l'un des lieux habituels de chargement des voitures. Elle est souvent désignée dans le pays sous le nom de *marne*.

Eau contenue dans la matière prise à l'état coulant, 2,38 pour 100; *azote* pour 1000 parties en poids, 1,58.

Cent parties de matière desséchée à 100 degrés ont donné :

Matières combustibles ou volatiles......	6,90
Chlore............................	0,55
Acide sulfurique..................	0,66
Acide phosphorique................	0,57
Silice soluble....................	0,51
Carbonate de chaux................	25,23
Magnésie..........................	0,87
Alumine et oxyde de fer solubles dans l'acide (1).....................	0,30
Matières insolubles (2)............	63,05
Soude et potasse solubles..........	1,06
Perte.............................	0,30
	100,00

Azote pour 1000 parties de matière supposée desséchée à 110 degrés, 1,62.

Le résidu consistait en un mélange d'argile et de beaucoup de sable micacé.

Sur les 6,90 pour 100 de matières combustibles ou volatiles, 4,21 se dissolvaient dans l'acide nitrique faible, à froid.

(1) Le dissolvant employé dans toutes ces analyses a toujours été l'*acide nitrique pur étendu de quatorze fois son poids d'eau;* on opérait *à froid.*

(2) Dans toutes ces analyses, il restait toujours une proportion plus ou moins grande d'oxyde de fer non dissous avec le résidu insoluble; on ne l'a pas dosé.

II. — *Tangue provenant de l'anse de Moidrey, sur la droite du Couesnon.*

Prise dans des chantiers situés à gauche et à droite de la route de Pontorson au Mont-Saint-Michel.

Par dessiccation à 110 degrés, cette tangue, amenée à l'état coulant, a perdu 0,85 pour 100 d'eau.

L'analyse a donné, après cette dessiccation :

Matières combustibles ou volatiles	2,96
Chlore	0,74
Acide phosphorique	1,38
Acide sulfurique	0,34
Silice soluble	2,25
Soude et potasse solubles	1,01
Carbonate de chaux	39,25
Magnésie	0,19
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide	1,33
Matière insoluble dans l'acide	50,43
Perte	0,12
	100,00

Cette tangue, lorsqu'on la grille, foisonne beaucoup dès la première impression de chaleur.

Azote pour 1 000 parties de matière contenant encore 0,85 pour 100 d'eau	1,11
Azote pour 1 000 parties de matière sèche	1,12

Le résidu insoluble était un mélange d'un peu d'argile et de beaucoup de sable fin, mélangés de paillettes de mica.

III. — *Tangue havelée prise sur plusieurs monceaux déposés sur la rive gauche et près de l'embouchure de la Sée.*

Cent parties de cette tangue ont perdu, par dessiccation à 110 degrés, 2,52 d'eau.

Soumise au grillage, elle foisonne beaucoup dès la pre-

mière impression de chaleur un peu vive, et devient d'abord plus brune qu'à l'état naturel.

Après dessiccation complète à 110 degrés, elle contient :

Matières combustibles ou volatiles..........	4,08
Chlore..................................	0,40
Acide sulfurique........................	0,42
Acide phosphorique......................	0,25
Silice soluble..........................	0,01
Soude et potasse solubles dans l'acide.......	0,71
Carbonate de chaux......................	40,26
Magnésie................................	0,09
Alumine et oxyde de fer solubles dans l'acide.	0,10
Matières insolubles.....................	53,41
Perte...................................	0,27
	100,00

Mille parties de matière contenant encore 2,50 pour 100 d'eau ont donné :

Dans un premier dosage......	0,71	d'azote.
Dans un second dosage.......	0,65	»
Moyenne..................	0,68	»

ce qui correspond à 0,71 d'azote pour 1000 de matière sèche.

Le résidu insoluble était composé d'un peu d'argile et de beaucoup de sable fin très-siliceux, mélangés de paillettes de mica.

IV. — *Tangue de la mare de Montmartin-sur-Mer.*

Prise sur une cinquantaine de monceaux, dans des chantiers qui se trouvent sur la gauche de la mare de Montmartin-sur-Mer, rameau de la baie de Régnéville.

Cette tangue, au lieu d'être à l'état pulvérulent, était en grande partie à l'état de morceaux plus ou moins gros, plus ou moins durs, à la manière des vases desséchées.

Elle brunit beaucoup, lorsqu'on la soumet au grillage, à

la première impression de vive chaleur, et foisonne considérablement.

Le résidu insoluble dans l'acide nitrique pur étendu de 14 parties d'eau, à froid, était très-argileux; cependant on y retrouvait encore une certaine quantité de sable ou grains de grosseurs et de natures diverses.

Comme l'argile retient encore une proportion notable d'eau à 110 degrés, cette circonstance expliquera pourquoi cette tangue va nous offrir une dose si élevée de matières volatiles ou combustibles : 100 parties de cette matière, réduites en poudre coulante, ont perdu 2,33 d'eau par une dessiccation à 110 degrés.

Cette dessiccation, comme celle de toutes les autres tangues, s'opérait dans un tube étuve traversé par un courant lent d'air sec, et durait ordinairement de six heures et demie à sept heures. 100 parties de matière complétement desséchée à 110 degrés ont donné :

Matières combustibles ou volatiles..........	7,27
Chlore..............................	0,27
Acide sulfurique..........................	0,07
Acide phosphorique....................	0,72
Silice soluble	trace.
Soude et potasse solubles.................	0,32
Carbonate de chaux..................	45,45
Magnésie..............................	0,19
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,35
Matières insolubles...................	45,26
Perte	0,10

Proportion d'azote contenue dans 1000 parties de tangue alors qu'elle renferme encore 2,33 pour 100 d'eau :

Premier dosage.......	1,59	d'azote.
Second dosage........	1,52	»
Moyenne...........	1,56	»

ce qui correspond à 1,60 pour 1000 de matière sèche.

V. — *Tangue du pont de la Roque.*

Prise sur un grand nombre de monceaux déposés depuis plusieurs mois sur les chantiers situés à droite de la Sienne.

Cette tangue, assez sèche pour être très-coulante, contenait encore 0,65 pour 100 d'eau volatilisable à 110 degrés.

Après complète dessiccation à cette dernière température, elle contenait :

Matières combustibles ou volatiles	4,51
Chlore	0,03
Acide sulfurique	0,30
Acide phosphorique	0,51
Silice soluble	0,69
Soude et potasse solubles	0,27
Carbonate de chaux	40,45
Magnésie	0,17
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	2,41
Matières insolubles	50,32
Perte	0,34

Mille parties de tangue contiennent 0,95 d'azote, lorsqu'elle renferme encore 0,65 pour 100 d'eau, ce qui porte la dose à 0,96 pour 1000 de matière sèche.

VI. — *Tangue vive du pont de la Roque.*

Prise sur un grand nombre de monceaux dans les chantiers situés le long des bassins du canal de Coutances, et transportés par les gabarres de la compagnie des canaux de la Manche.

Elle contient encore, à l'état coulant, 0,36 pour 100 d'eau volatilisable à 110 degrés. Après avoir subi une complète dessiccation, elle renferme :

Matières combustibles ou volatiles	6,78
Chlore	0,03
Acide sulfurique	0,43
Acide phosphorique	1,24
Silice dissoute	0,57
Soude et potasse solubles	0,40
Carbonate de chaux	51,21
Magnésie	0,23
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide	0,65
Matières insolubles	37,92
Perte	0,54
	100,00

Cette tangue contient, à l'état sec, sur 1000 parties, 0,86 d'azote.

VII. — *Tangue grasse du pont de la Roque.*

Prise sur une douzaine de monceaux, dans divers chantiers de dépôt, sur la rive droite de la Sienne.

Assez sèche pour être coulante; après avoir été un peu froissée entre les mains pour écraser les morceaux agglutinés, elle contenait encore 0,96 d'eau sur 100 parties. Après la volatilisation de cette eau à 110 degrés, la tangue contenait :

Matières combustibles ou volatiles	5,90 (1)
Chlore	0,04
Acide sulfurique	0,32
Acide phosphorique	0,68
Silice dissoute	0,16
Soude et potasse solubles	0,30
Carbonate de chaux	47,72
Magnésie (un peu ferrugineuse)	1,30
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide	0,30
Matières insolubles	44,32
Surcharge	0,04
	100,00

(1) Sur les matières combustibles ou volatiles (5,90), 3,37 pour 100 se dissolvaient dans l'acide; la nature du résidu, plus argileux que celui de beaucoup d'autres tangues, doit faire penser qu'une partie au moins de ces 3,37 pour 100 de matières n'est autre chose que de l'eau retenue par l'argile.

Azote pour 1000 de matière contenant encore 0,96 p. 100 d'eau, 0,81 ; ce qui représente 0,82 d'azote pour 1000 de matière sèche.

VIII. — *Autre tangue grasse du pont de la Roque.*

Prise auprès et en avant du pont de la Roque, dans le sinus que fait la Sienne au pied du coteau de Montchaton.

Cette tangue, ramassée à la bêche, dans la tanguière même, et considérée par plusieurs personnes de la localité présentes à la prise d'échantillon, comme l'une des plus grasses que l'on y puisse trouver, était encore humide et molle. La couche enlevée, d'une épaisseur de 5 à 6 centimètres, présentait, dans la section perpendiculaire à son épaisseur, un aspect rubané, produit par les alternatives de couches successives distinctes, et de nature un peu différente.

Lorsque l'analyse en fut faite, cette tangue s'était desséchée spontanément ; on s'est attaché à ne prendre, pour cette analyse, que les parties les plus cohérentes qui correspondaient précisément aux couches les plus grasses.

On a écrasé tous les petits morceaux obtenus par ce triage, et on les a tamisés pour obtenir un mélange plus régulier, dont on a cherché encore à augmenter l'homogénéité par un brassage plusieurs fois répété.

Après dessiccation complète à la température de 100 degrés, cette tangue était formée de :

Matières combustibles ou volatiles..........	6,28
Chlore..............................	0,29
Acide sulfurique........................	0,49
Acide phosphorique.....................	0,83
Silice soluble..........................	0,11
Soude et potasse solubles................	0,64
Carbonate de chaux.....................	42,29
Magnésie (colorée par de l'oxyde de fer).....	1,46
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,37
Matières insolubles.....................	47,24
	100,00

Le résidu, insoluble dans l'acide, était formé de sable fin et d'argile ferrugineuse.

Avant sa complète dessiccation, et contenant encore 2,24 pour 100 d'eau, cette tangue dosait 1,47 d'azote pour 1000, ce qui correspond à 1,50 pour 100 de matière sèche.

IX. — *Tangue havelée prise sur les grèves de Lessay, dans le havre. Qualité la plus estimée.*

Assez sèche pour être coulante, cette tangue perdait encore 1,46 pour 100 d'eau par dessiccation à 110 degrés, et dosait alors 1,35 d'azote pour 1 000.

Après cette dessiccation, elle donne à l'analyse :

Matières organiques ou volatiles	3,39
Chlore	0,92
Acide sulfurique	0,41
Acide phosphorique	0,28
Silice soluble	trace.
Soude et potasse solubles	1,13
Carbonate de chaux	52,12
Magnésie	0,16
Oxyde de fer et alumine dissous dans l'acide.	0,35
Matières insolubles	41,10
Perte	0,14
	100,00

Le résidu, insoluble dans l'acide nitrique affaibli et froid, est plus argileux et plus ferrugineux que celui qui provient des qualités de tangue moins estimées de la même localité. La proportion d'azote rapportée à 1 000 parties de matière sèche s'élève à 1,37.

X. — *Tangue bêchée de Lessay. Qualité peu estimée, connue des sauniers du pays sous le nom de* sable vain.

Cet échantillon, au dire des sauniers, doit être considéré comme l'un des types de la plus mauvaise tangue que l'on puisse extraire du havre de Lessay.

Assez desséchée pour être parfaitement coulante, et contenant encore 0,43 pour 100 d'eau, elle dosait 0,26 d'azote pour 1 000, ce qui donne sensiblement le même nombre à l'état sec.

Analysée, après dessiccation, à 110 degrés, elle a donné :

Matières combustibles ou volatiles	2,21
Chlore	0,14
Acide sulfurique	0,08
Acide phosphorique	0,12
Soude et potasse solubles	0,13
Carbonate de chaux	31,12
Magnésie	0,11
Alumine et oxyde de fer solubles dans l'acide	0,33
Matières insolubles	65,45
Perte	0,31
	100,00

XI. — *Sablon de Cherbourg.*

Pris à droite de la jetée de l'est, du côté de la Batterie de Tourlaville, au lieu habituel de chargement des voitures.

On y voyait facilement, même à l'œil nu, des débris de coke, de bois et d'autres matières organiques.

Desséchée à 110 degrés, cette matière contenait, sur 100 parties en poids :

Matières combustibles ou volatiles	2,45 (1)
Chlore	0,32
Acide sulfurique	0,02
Acide phosphorique	0,13
Silice soluble	trace.
Soude et potasse solubles	0,26
Carbonate de chaux	24,24
Magnésie	0,57
Alumine et oxyde de fer solubles dans l'acide	0,14
Matières insolubles	71,91
Surcharge	0,04
	100,00

Azote rapporté à 1 000 parties de matière sèche, 0,42.

(1) Dont 0,32 pour 100 solubles dans l'acide.

XII. — *Tangue de Brevands*; n° 1.

Prise au lieu appelé *le corps de garde des Douanes*; ce n'est que dans la saison d'été que les gabarriers chargent en cet endroit.

Après dessiccation spontanée, contenant encore 0,23 d'eau pour 100, elle dosait 0,30 d'azote pour 1000.

Après dessiccation à 110 degrés, elle a donné à l'analyse :

Matières combustibles ou volatiles..........	2,83 (1)
Chlore......	0,01
Acide sulfurique........................	traces.
Acide phosphorique.....................	0,10
Soude et potasse solubles................	traces.
Carbonate de chaux.....................	23,94
Magnésie jaunie par du fer................	0,38
Oxyde de fer et alumine dissous dans l'acide.	0,37
Matières insolubles.....................	72,37
	100,00

Azote rapporté à 1 000 parties de matière sèche, 0,30.

Le résidu, insoluble, ferrugineux, était un mélange d'un peu d'argile et de beaucoup de grains de sable siliceux, feldspathique et micacé, mélangé de débris brunâtres, dont la nature m'a paru devoir être rapportée à d'autres roches, et dont je n'ai pas cherché à faire un examen spécial.

Comme le résidu insoluble était préalablement soumis à un grillage avant d'être pesé, ces granules brunâtres ne peuvent être des débris organiques; la dureté, d'ailleurs, semblait déjà l'indiquer d'avance.

XIII. — *Tangue de Brevands*; n° 2.

Prise au lieu appelé *la jetée de l'Orme*.

Amenée à l'état coulant par une dessiccation spontanée

(1) Dont 0,37 pour 100 solubles à froid dans l'acide nitrique affaibli.

qui ne lui avait laissé que 0,33 d'eau pour 100 volatilisable à 110 degrés, elle dosait 0,49 d'azote pour 1 000 de tangue, moyenne de deux dosages, dont l'un avait donné 0,52, et l'autre 0,46.

Après dessiccation à 110 degrés, elle contenait, sur 100 parties :

Matières combustibles ou volatiles..........	3,71 (1)
Chlore..................................	0,01
Acide sulfurique........................	traces.
Acide phosphorique......................	0,14
Soude et potasse solubles...............	traces.
Carbonate de chaux......................	22,97
Magnésie très-ferrugineuse..............	0,15
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,25
Matières insolubles.....................	73,16
	100,39

Le résidu insoluble dans l'acide nitrique affaibli, analogue à celui de la tangue précédente, était cependant plus ferrugineux.

Azote rapporté à 1 000 parties de matière sèche, 0,49.

XIV. — *Tangue d'Isigny;* n° 1.

Prise en aval du pont du Vey (côté de la mer).

Après dessiccation à 110 degrés, elle contenait :

Matières combustibles ou volatiles..........	0,55
Chlore..................................	0,15
Acide sulfurique........................	0,10
Acide phosphorique......................	0,15
Soude et potasse solubles...............	0,21
Carbonate de chaux......................	31,41
Magnésie................................	0,11
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,36
Matières insolubles.....................	66,66
Perte...................................	0,30
	100,00

Azote rapporté à 1 000 parties de matière sèche, 0,36.

(1) Dont 0,33 pour 100 solubles dans l'acide.

XV. — *Tangue d'Isigny*; n° 2.

Prise dans la Vire, à 800 mètres en *amont* du pont du Vey.

Desséchée à 110 degrés, cette tangue contenait :

Matières combustibles ou volatiles..........	0,58
Chlore..................................	0,09
Acide sulfurique........................	0,09
Acide phosphorique......................	0,15
Soude et potasse solubles................	0,19
Carbonate de chaux......................	28,70
Magnésie................................	0,13
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,23
Matières insolubles.....................	69,27
Perte...................................	0,57
	100,00

Azote rapporté à 1 000 parties de matière sèche, 0,22.

Le résidu insoluble dans l'acide nitrique affaibli, était plus ferrugineux que dans l'échantillon précédent.

XVI. — *Tangue d'Isigny*; n° 3.

Prise à la Nef-du-Pas (1), lieu habituel du chargement des gabarres en destination de Saint-Lô.

Analysée après dessiccation à 110 degrés, cette tangue a donné :

Matières combustibles ou volatiles..........	2,28
Chlore..................................	0,02
Acide sulfurique........................	traces.
Acide phosphorique......................	0,16
Soude et potasse solubles................	0,02
Carbonate de chaux......................	24,65
Magnésie................................	0,08
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,34
Matières insolubles ferrugineuses..........	72,32
Perte...................................	0,13
	100,00

Azote pour 1 000 parties de matière sèche, 0,56.

(1) La Nef-du-Pas est située entre Montmartin et Neuilly.

XVII. — *Tangue d'Isigny*; n° 4.

Prise à l'embouchure de la rivière d'Aure.

Elle a été, comme les autres, desséchée à 110 degrés, et a donné alors à l'analyse les résultats suivants :

Matières combustibles ou volatiles..........	2,32
Chlore..................................	0,18
Acide sulfurique........................	0,02
Acide phosphorique......................	0,24
Soude et potasse solubles...............	0,20
Carbonate de chaux......................	26,09
Magnésie................................	0,07
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	0,34
Matières insolubles.....................	70,44
Perte...................................	0,10
	100,00

Azote rapporté à 1000 parties de matière sèche, 0,16.

XVIII. — *Tangue de l'embouchure de l'Orne.*

Prise sur divers dépôts, dans les chantiers situés sur les quais de Caen.

Après en avoir volatilisé la totalité de l'eau qu'elle était susceptible de perdre à 110 degrés, on y a trouvé, par l'analyse :

Matières combustibles ou volatiles..........	3,31 (1)
Chlore..................................	0,05
Acide sulfurique........................	traces.
Acide phosphorique......................	0,08
Soude et potasse solubles...............	0,03
Silice soluble..........................	0,09
Carbonate de chaux......................	46,22
Magnésie (un peu rose)..................	0,27
Alumine et oxyde de fer solubles dans l'acide.	0,29
Matières insolubles.....................	49,12
Perte...................................	0,54
	100,00

Azote pour 100 parties de matière contenant encore

(1) Dont 0,78 pour 100 solubles dans l'acide nitrique affaibli.

0,62 d'eau pour 100, 0,70, et pour 1 000 parties de matière complétement sèche, 0,71.

Après avoir ainsi analysé ces divers échantillons de tangue, j'ai voulu voir quelle serait la nature des modifications qu'une lévigation pourrait leur faire éprouver, et sur quels éléments porteraient plus spécialement les modifications produites par cette opération, comparable, jusqu'à un certain point, à l'action que peut exercer la mer dans les tanguières ou dans leur voisinage.

J'ai choisi, pour les soumettre à cette manipulation, deux tangues de qualités très-différentes, déposées à de grandes distances par la mer, et ayant dû éprouver, à raison même de la position de leurs gisements, quelques influences spéciales, susceptibles de modifier d'une manière notable la loi de leur formation, de leur transport et de leur dépôt.

La tangue havelée de Lessay et l'une des tangues d'Isigny, celle que nous avons désignée précédemment sous le n° 1, ont été soumises à la lévigation de la manière suivante : Après avoir mis dans un vase de grandeur convenable une dizaine de litres de tangue, on ajoutait une vingtaine de litres d'eau, et l'on brassait le tout aussi bien que possible; lorsqu'il s'était écoulé une ou deux minutes après l'agitation de l'eau, on faisait écouler avec précaution, dans un autre vase, cette eau surnageante, qui ne contenait plus en suspension qu'une petite quantité de matière; on a répété cette opération un grand nombre de fois, jusqu'à ce que l'eau devînt presque claire une ou deux minutes après le brassage.

Pour éviter la dissolution d'une proportion notable de ceux des principes qu'une trop grande masse d'eau eût pu dissoudre, dans chacun de ces deux échantillons de tangue, on faisait servir constamment la même eau, lorsqu'elle s'était éclaircie par suite du dépôt des matières qu'elle tenait en suspension.

Voici maintenant les résultats obtenus par l'analyse des matières les plus ténues, provenant de ces opérations, après qu'on les eut amenées à une dessiccation aussi complète que possible, à la température de 110 degrés :

	Tangue havelée de Lessay.	Tangue d'Isigny n° 1.
Matières organiques ou volatiles...	3,92	5,22
Acide phosphorique............	0,31	0,42
Carbonate de chaux.......... ..	53,31	51,63
Magnésie.....................	0,15	0,11
Matières insolubles dans l'acide...	41,43	39,52
Alumine et oxyde de fer dissous...	0,84	2,80
Perte.........	0,04	0,30
	100,00	100,00

Avec 5,75 pour 100 d'eau, la première dosait 1,28 d'azote pour 1000, soit 1,36 pour 1000 parties de matière sèche. La seconde, avec 2,44 pour 100 d'eau volatilisable à 110 degrés, dosait 1,56 d'azote pour 1000, soit 1,60 pour 1000 parties de matière sèche.

On avait retiré de la première de ces deux tangues environ 16 pour 100 de matière; et de la seconde, 2 à 3 pour 100 seulement.

Parmi les conséquences qui semblent résulter de ces dernières analyses, nous énoncerons les suivantes :

1°. La lévigation a enrichi ces tangues en carbonate de chaux, si l'on considère la partie la plus ténue ;

2°. Un accroissement sensible s'est produit dans le même sens pour la proportion d'acide phosphorique ;

3°. Enfin, l'un des résultats les plus remarquables consiste en ce que deux tangues, si différentes dans leur constitution première, par rapport aux proportions relatives de leurs éléments correspondants, puisque celle de Lessay contenait 52,12 pour 100 de carbonate de chaux, tandis que celle d'Isigny n'en contenait que 31,41; ces deux tangues, disons-nous, ont donné par lévigation des produits qui diffèrent infiniment moins, sous ce rapport, que les tangues primitives : la première a donné 53,31 de carbo-

nate de chaux, la seconde 51,63, nombres presque identiques.

Faudrait-il conclure de là que cette matière obtenue par lévigation constituerait une sorte de tangue normale, dont la tangue havelée de Lessay pourrait, jusqu'à un certain point, représenter le type? Ce serait peut-être aller trop loin. J'ai dû cependant signaler ce fait aux méditations des personnes qui s'occupent de l'amélioration des tanguières, ou des moyens de les conserver à l'agriculture, tout en reprenant sur la mer les espaces de terrain immenses qu'il serait facile de conquérir sur elle.

J'ai voulu m'assurer si le sable coquillier de Cherbourg est susceptible d'un enrichissement du même ordre que les tangues que nous avions soumises à la lévigation, et je l'ai soumis aux mêmes manipulations.

Comme ce sablon de Cherbourg contient habituellement une proportion notable de débris organiques peu désagrégés, comme petites escarbilles de coke ou de houille, débris de bois, etc., qui sont en partie entraînés par lévigation, on a partagé en deux parties la matière qui avait été retenue en suspension dans l'eau, après dessiccation spontanée, bien entendu.

Cette séparation a été effectuée au moyen d'un tamis de soie, qui n'a laissé passer que les parties les plus ténues, tandis que les fragments les plus volumineux sont restés sur le tamis.

La première de ces matières, soumise à l'analyse après dessiccation à 110 degrés, a donné les résultats suivants :

Matières combustibles ou volatiles..........	4,03
Acide phosphorique......................	0,14
Silice soluble..........................	0,16
Carbonate de chaux......................	27,80
Magnésie................................	0,48
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide	0,51
Matières insolubles.....................	66,66
Perte...................................	0,22
	100,00

Il y a donc eu encore ici enrichissement en carbonate de chaux, puisque la proportion s'en est élevée de 24,24 à 27,8; la richesse en acide phosphorique a paru tendre aussi à marcher dans le même sens; mais nous sommes bien loin d'atteindre le chiffre de carbonate de chaux contenu dans la matière que nous avions désignée provisoirement sous le nom de *tangue normale*, qui renferme de 52 à 53 pour 100 de carbonate.

Après une dessiccation spontanée, qui lui avait encore laissé 0,66 pour 100 d'eau, cette matière dosait 0,79 d'azote pour 1 000, ce qui porte à 0,80 l'azote contenu dans 1 000 parties de matière supposée sèche.

L'analyse de la matière restée sur le tamis a donné :

Matières combustibles ou volatiles..........	24,70
Acide phosphorique.....................	0,20
Silice soluble..........................	0,22
Carbonate de chaux.....................	22,92
Magnésie ferrugineuse..................	1,03
Alumine et oxyde de fer dissous dans l'acide.	1,32
Matières insolubles......................	49,71
	100,10

Contenant encore 3,52 pour 100 d'eau, la matière dosait 2,50 d'azote pour 100, ce qui porte à 2,59 pour 1 000 la proportion d'azote rapportée à la substance complétement sèche. La proportion de carbonate de chaux n'y est pas aussi forte que dans la matière primitive; mais, si nous la supposons débarrassée de cette grande quantité de matières combustibles, dont la majeure partie est accidentelle, elle contiendrait environ 30 pour 100 de carbonate de chaux, c'est-à-dire notablement plus que le sablon primitif, qui n'en contient que 24 pour 100.

La dernière matière que nous venons d'analyser contient la proportion d'azote la plus forte que nous ayons trouvée dans toutes ces analyses, et nous devons bien certainement

l'attribuer à la présence de la grande quantité de matières organiques qui s'y trouvent.

Nous ne prétendons cependant pas dire que la proportion d'azote varie précisément comme celle des matières volatiles, ou combustibles, pour deux tangues d'origine quelconque; l'expérience démentirait plus d'une fois cette assertion. Mais, *pour des tangues provenant d'une même baie, d'un même gisement, la proportion d'azote paraît d'autant plus grande que la tangue est plus grasse,* c'est-à-dire formée de particules dans un état de plus grande division.

C'est ainsi que nous voyons, dans la baie de Régnéville, la tangue de la mare de Montmartin-sur-Mer et la tangue grasse du pont de la Roque doser de 1,50 à 1,60 d'azote pour 1000 parties de matière, tandis que la tangue vive de la même localité n'en dose que 0,86. Nous voyons de même la tangue havelée de Lessay doser 1,36 d'azote pour 1000, et le sable vain de la même localité seulement 0,26; de même la tangue d'Isigny n° 1 contient 0,36 d'azote pour 1000, et fournit, par la lévigation, une matière qui en contient 1,60. Le sablon de Cherbourg contient, à l'état ordinaire, 0,42 d'azote pour 1000, et la matière qu'il fournit, par la lévigation, 0,80 et même jusqu'à 2,59 pour 1000 de substance employée.

Outre les rapports qui peuvent exister entre la composition chimique des tangues et les qualités qui les font rechercher, il existe encore, entre ces qualités et certaines données purement physiques, des rapports dont la connaissance peut avoir aussi son intérêt. Leur poids spécifique, par exemple, est un caractère d'une certaine importance, puisque les tangues les plus estimées paraissent être celles dont le poids spécifique est le plus faible.

J'ai réuni, dans un même tableau, les poids spécifiques auxquels m'a conduit l'examen des principales sortes de tangues.

PROVENANCE.	POIDS du mètre cube.	EAU.
	kil	pour 100.
Saint-Malo	1206	2,38
Anse de Moidrey	1124	0,85
Embouchure de la Sée	996	2,52
Pont de la Roque	1189	0,65
Montmartin-sur-Mer	1230	2,33
Tangue havelée de Lessay	1047	1,46
Tangue produit de la lévigation	833	5,75
Sable vain de Lessay	1300	0,43
Sablon de Cherbourg	1308	2,07
Brevands n° 1	1410	0,23
Brevands n° 2	1380	0,33
Isigny n° 1	1370	0,58
Isigny n° 2	1328	0,73
Isigny n° 3	1229	1,12
Isigny n° 4	1364	0,48
Embouchure de l'Orne	1340	0,62

On peut voir, par ces chiffres, que la tangue, dans un état de dessiccation spontané assez avancé pour qu'elle soit coulante, pèse de 1 000 à 1 400 kilogrammes le mètre cube; nous pourrions peut-être, pour la plupart des tangues à l'état marchand usuel, poser avec plus d'exactitude, comme limites extrêmes, 1100 et 1 500 kilogrammes pour le poids du mètre cube.

Le poids spécifique d'une même tangue est susceptible d'éprouver, avec le temps, une diminution assez notable dans les chantiers de dépôt, diminution qui peut aller jusqu'à 8 ou 9 pour 100. Cette espèce de *foisonnement* est accélérée et facilitée par le pelletage, et l'exposition ultérieure de la tangue aux plus grandes pluies ne serait pas capable de la ramener à son volume primitif.

Ce foisonnement doit avoir deux causes : la première, c'est qu'une partie des détritus dont la tangue se compose est sous forme de minces feuillets ou de paillettes (débris de coquilles, micas, etc.), qui ne peuvent guère se disposer dans la masse de manière à y tenir le moins de place possible, ailleurs que dans une grande masse d'eau en mouvement, qui leur permet de s'y déposer lentement; leur déplacement mécanique relatif dans l'air par le pelletage doit

donc être une cause d'augmentation de volume dans la masse qui les renferme.

La seconde cause, c'est que les débris de coquilles et des autres matières contenues dans la tangue s'exfolient, se subdivisent en feuillets plus minces, sous l'influence des variations de la température, et par l'effet des alternatives de sécheresse et d'humidité; cette subdivision est toujours accompagnée d'une augmentation de volume; elle est également facilitée, accélérée par le pelletage qui renouvelle les surfaces de contact avec l'air.

Ce qui nous porte à croire que cette seconde cause partielle attribuée au foisonnement doit jouer un rôle assez important dans le phénomène, c'est que l'on obtient toujours, surtout avec les tangues de bonne qualité, un foisonnement plus ou moins considérable par l'application de la chaleur, qui, comme on sait, facilite beaucoup cette exfoliation.

Sauniers et cultivateurs, extracteurs et consommateurs, s'accordent à dire que la tangue est meilleure après plusieurs mois de dépôt sur les grèves, pendant lesquels elle est recoupée une ou plusieurs fois. S'il en est ainsi, chacun y trouve son compte, car le foisonnement est une source assez importante de bénéfice pour le saunier, qui vend ordinairement sa tangue à la mesure et non au poids. Ce bénéfice l'indemnise largement de ses frais de pelletage.

Les débris de coquilles dont je parlais tout à l'heure sont quelquefois assez reconnaissables à la loupe, et paraissent ne pas toujours figurer par espèces dans les mêmes proportions, pour des tangues provenant de gisements très-différents, et surtout très-éloignés l'un de l'autre. Cela peut tenir en partie à une différence de densité et de dureté, en partie à une différence d'origine.

Ces débris peuvent être rendus plus facilement reconnaissables par des tamisages successifs, au moyen de tamis de plus en plus fins.

En soumettant, par exemple, à des tamisages successifs, après lévigation, la tangue n° 1 d'Isigny dont il a déjà été

plusieurs fois question dans le cours de ce travail, on l'a partagée en trois parties distinctes :

La première, formée des parties les plus grossières, et dans laquelle on voyait distinctement beaucoup de fragments de coquilles appartenant à diverses espèces (huîtres, moules, etc.), était composée de :

Matières insolubles (quartz, mica, fragments de feldspath et d'autres roches)	26,39
Matières solubles, matières combustibles ou volatiles	73,61
	100,00

Dans la seconde partie, celle de grosseur intermédiaire, on a trouvé :

Matières insolubles dans l'acide nitrique étendu	46,37
Matières solubles, matières combustibles ou volatiles	53,63
	100,00

Enfin, la poudre la plus ténue, qui ne différait guère de la tangue elle-même, parce qu'elle était de beaucoup la plus abondante des trois, a donné à l'analyse :

Matières insolubles	66,42
Matières solubles, matières combustibles ou volatiles	33,58
	100,00

Comme la partie soluble dans l'acide était presque entièrement formée de carbonate de chaux, les résultats de ces essais analytiques nous montrent que la partie la plus riche en carbonate de chaux était précisément celle dont les particules étaient les plus volumineuses ; on eût pu le prévoir facilement d'après la plus grande abondance évidente des débris de coquilles.

J'ai pensé qu'il pouvait être utile de résumer dans un tableau synoptique l'ensemble des principaux résultats de ces analyses. On les trouvera ci-après :

Tableau synoptique de la composition chimique

N°.	INDICATION DES PROVENANCES.	MATIÈRES combustibles ou volatiles.	CHLORE.	ACIDE sulfurique.
I.	Tangue de Saint-Malo	6,90	0,55	0,66
II.	Tangue de l'anse de Moidrey	2,96	0,74	0,34
III.	Tangue havelée de l'embouchure de la Sée	4,08	0,40	0,42
IV.	Tangue de la mare de Montmartin-sur-Mer	7,27	0,27	0,07
V.	Tangue ordinaire du pont de la Roque	4,51	0,03	0,30
VI.	Tangue vive du pont de la Roque	6,78	0,03	0,43
VII.	Tangue grasse du pont de la Roque	5,90	0,04	0,32
VIII.	Autre du pont de la Roque	6,28	0,29	0,49
IX.	Tangue havelée de Lessay	3,39	0,92	0,41
X.	Tangue bêchée de Lessay (très-médiocre)	2,21	0,14	0,08
XI.	Sablon de Cherbourg	2,45	0,32	0,02
XII.	Tangue de Brevands n° 1	2,83	0,01	traces.
XIII.	Tangue de Brevands n° 2	3,71	0,01	traces.
XIV.	Tangue d'Isigny n° 1	0,55	0,15	0,10
XV.	Tangue d'Isigny n° 2	0,58	0,09	0,09
XVI.	Tangue d'Isigny n° 3	2,28	0,02	traces.
XVII.	Tangue d'Isigny n° 4	2,32	0,18	0,02
XVIII.	Tangue de l'embouchure de l'Orne	3,31	0,05	traces.
XIX.	Matière obtenue par la lévigation de la tangue havelée de Lessay	3,92	"	"
XX.	Matière obtenue par la lévigation de la tangue n° 1 d'Isigny	5,22	"	"

* Les nombres affectés du signe — indiquent une surcharge au lieu d'une perte.

des tangues des côtes de la Manche.

…IDE …pho- …ique.	CARBONATE de chaux.	MAGNÉSIE.	SOUDE et potasse solubles.	SILICE soluble.	ALUMINE, oxyde de fer, etc., dissous dans l'acide.	MATIÈRES insolubles.	PERTE et matières non dosées.	AZOTE pour 1000 de matière sèche.
0,57	25,23	0,87	1,06	0,51	0,30	63,05	0,30	1,62
1,38	39,25	0,19	1,01	2,25	1,33	50,43	0,12	1,12
0,25	40,26	0,09	0,71	0,01	0 10	53,41	0,27	0,71
0,72	45,45	0,19	0,32	traces.	0,35	45,26	0,10	1,60
0,51	40,45	0,17	0,27	0,69	2,41	50,32	0,34	0,96
1,24	51,21	0,23	0,40	0,57	0,65	37,92	0,54	0,86
0,68	46,72	1,30	0,30	0,16	0,30	44,32	—0,04 *	0,82
0,83	42,29	1,46	0,64	0,11	0,37	47,24	"	1,50
0,28	52,12	0,16	1,13	traces.	0,35	41,10	0,14	1,37
0,12	31,12	0,11	0,13	"	0,33	65,45	0,31	0,26
0,13	24,24	0,57	0,26	traces.	0,14	71,91	—0,04	0,42
0,10	23,94	0,38	traces.	"	0,37	72,37	"	0,30
0,14	22,97	0,15	traces.	"	0,25	73,16	—0,39	0,49
0,15	31,41	0,11	0,21	"	0,36	66,66	0,30	0,36
0,15	28,70	0,13	0,19	"	0,23	69,27	0,57	0,22
0,16	24,65	0,08	0,02	"	0,34	72,32	0,13	0,56
0,24	26,09	0,07	0,20	"	0,34	70,44	0,10	0,16
0,08	46,22	0,27	0,03	0,09	0,29	49,12	0,54	0,71
0,31	53,31	0,15	"	"	0,84	41,43	0,04	1,36
0,42	51,63	0,11	"	"	2,80	39,52	0,30	1,60

Pour faciliter la comparaison des résultats auxquels m'a conduit l'analyse chimique, je les ai représentés graphiquement, par des longueurs de lignes proportionnelles aux quantités relatives de matière que ces lignes devaient représenter. Ces longueurs sont comptées à partir d'une même ligne, et perpendiculairement, pour chaque substance. Pour rendre plus sensibles les longueurs de ces lignes proportionnelles, et pour rendre plus facile à saisir l'appréciation de leurs différences, on a réuni par une ligne brisée toutes les extrémités des lignes de chaque série. (Voir *fig.* 11, 12, 13 et 14.)

Je dois ajouter, afin d'éviter toute fausse interprétation, que si, pour une même substance, les longueurs représentatives de ses proportions, dans les divers échantillons de tangues, sont *toujours rapportées à une même unité de longueur*, il n'en est plus toujours de même lorsqu'on passe d'une substance à une autre.

Ainsi, lorsqu'il s'agit du carbonate de chaux, *fig.* 14, l'unité de longueur représente 1 pour 100 du poids de la tangue, tandis que, lorsqu'il s'agit de la magnésie, *fig.* 12, cette unité de longueur ne représente plus que $\frac{1}{10000}$ du même poids.

Du reste, j'ai toujours eu soin d'indiquer, dans la légende accompagnant la ligne brisée qui se rapporte à chaque substance, l'unité de longueur adoptée dans le tracé de la figure.

Si l'on cherche à classer ces diverses tangues d'après la proportion de chacune de ces différentes matières qu'on y a trouvées, en commençant par les plus riches, elles se rangeront de la manière suivante, d'après leur richesse en :

CHLORE.	ACIDE sulfurique.	ACIDE phosphorique.	CARBONATE de chaux.	MAGNÉSIE.	AZOTE.	SOUDE et potasse solubles.
IX	I	II	IX	VIII	I	IX
II	VI	VI	VI	VII	IV	I
I	VIII	VIII	XVIII	I	VIII	II
XI	III	IV	VII	XI	IX	III
III	IX	VII	IV	XII	II	VIII
IV	II	V	VIII	XVIII	V	VI
XVII	VII	XVII	V	IV	VI	IV
XIV	V	IX	III	II	VII	VII
X	XIV	III	II	XIII	XVIII	XI
XV	XV	XIV	XIV	V	III	V
XVIII	X	XV	X	IX	XVI	XIV
VII	IV	XVI	XV	XIV	XIII	XV
V	XVII	XIII	XVII	XV	XI	XVII
VI	XI	XI	XII	X	XIV	X
XVI	"	X	XI	XVI	XII	XVIII
XII	"	XII	XIII	XVII	X	XVI
XIII	"	XVIII	I	III	XV	"
"	"	"	XVI	"	XVII	"

Les tangues se vendent ordinairement à la mesure. Elles contiennent des proportions très-diverses de leurs principes constitutifs. Il peut alors être utile de connaître la proportion des différentes substances que l'on considère comme immédiatement assimilables, contenue dans chacune des variétés de tangue dont nous avons fait l'analyse. C'est pour cela que j'ai dressé le tableau suivant :

DÉSIGNATION des tangues.	CHLORE.	ACIDE sulfu-rique.	ACIDE phospho-rique.	CARBONATE de chaux.	MAGNÉSIE.	AZOTE.	SOUDE et potasse solubles.
	kil	kil	kil	kil	kil	kil	kil
I	6,63	7,96	6,87	304,27	10,49	1,954	12,78
II	8,32	3,82	15,51	411,17	2,14	1,259	11,35
III	3,98	4,18	2,49	400,99	0,90	0,707	7,07
IV	3,32	0,86	8,96	559,03	2,34	1,968	3,94
V	0,36	3,57	6,06	480,95	2,02	1,071	3,11
IX	9,63	4,29	2,93	545,09	1,67	1,434	11,83
X	1,82	1,04	1,56	404,56	1,43	0,338	1,69
XI	4,18	0,26	1,70	317,06	7,45	0,549	3,40
XII	0,14	"	1,41	333,55	4,36	0,423	"
XIII	0,14	"	1,90	316,99	2,07	0,681	"
XIV	2,05	1,37	2,05	430,32	1,51	0,493	2,88
XV	1,19	1,19	1,99	381,13	1,46	0,292	2,79
XVI	0,25	"	1,96	302,95	0,98	0,688	0,25
XVII	2,46	0,27	3,27	355,87	0,95	0,218	2,73
XVIII	0,67	"	1,07	619,35	3,61	0,951	0,40

Mode d'emploi de la tangue.

La tangue s'emploie quelquefois seule et en nature sur les terres; mais, le plus ordinairement, on la mélange préalablement avec des fumiers, des terres de cours, des balayures de route, des curures de mares, de ruisseaux ou de fossés. En un mot, la manière d'employer la tangue dépend de plusieurs circonstances dont les principales sont :

1°. La nature et les qualités de la tangue;

2°. La nature du sol;

3°. La proximité des tanguières, et, par suite, le prix de revient de la tangue;

4°. La nature des cultures au profit desquelles on veut l'employer.

Nous pourrions faire des remarques semblables sur les quantités de tangue habituellement employées.

La manière la plus généralement suivie d'employer la

tangue consiste à en former des composts auxquels on donne la forme de *tombes* plus ou moins longues.

On commence par labourer l'emplacement de la tombe à 18 ou 20 centimètres de profondeur sur 1 mètre à $1^{m},20$ de largeur ; après huit ou quinze jours, suivant la saison, on donne un second labour et l'on met une couche de fumier, puis une couche de tangue, une couche de curures de fossés, de mares, etc., ou de terre de cour, balayures de routes, etc., puis ensuite, nouvelles couches de fumier, tangue, curures, etc., et ainsi de suite jusqu'à la hauteur de 1 mètre. Au bout de quinze à trente jours, suivant que le fumier employé était plus ou moins consommé, on recoupe le tout en y incorporant la moitié environ de la couche de terre inférieure ameublie par le labour ; enfin, huit ou dix jours après, le compost ainsi préparé peut être répandu dans les champs.

La *bonne tangue*, comme les premières qualités de Pontorson, de Lessay, du pont de la Roque, etc., passe pour *brûler le fumier lorsqu'on l'emploie seule avec lui* dans la confection de ces tombes. La principale cause de ce fait doit être attribuée à la propriété que possède le carbonate de chaux, dans un état de grande division, d'activer la décomposition des matières organiques qui se trouvent dans les engrais.

L'usage de ces composts est assez général dans tous les pays où la tangue est employée ; c'est même à peu près la seule manière d'employer la tangue dans les localités éloignées des tanguières, et la proportion de tangue qui figure dans le mélange est ordinairement comprise entre le quart et la moitié.

Dans les communes situées à peu de distance des tanguières, on forme souvent, dans les cours mêmes, des espèces de composts qui ont quelque analogie avec ceux dont nous venons de parler. On commence par charger le fond des cours d'une couche de tangue dont l'épaisseur n'a sou-

vent d'autres limites que la difficulté de s'en procurer davantage ; on met par-dessus le fumier, puis quelquefois, un peu plus tard, une nouvelle couche de tangue, et enfin le reste du fumier. Quelque temps avant de conduire le fumier aux champs (une quinzaine de jours environ), on recoupe le tout et on le relève en tas dans la cour.

Dans quelques fermes, on a soin d'accumuler de la tangue, surtout dans les parties de la cour où se rassemble le jus de fumier, et on le recouvre d'une litière de paille de sarrasin ou d'autre paille ; piétinées par les animaux qui les pétrissent constamment, qui s'y enfoncent quelquefois jusqu'aux jarrets dans la saison pluvieuse, ces matières se mélangent, et finissent par constituer un excellent compost. Cette méthode laisse bien encore quelque chose à désirer, sous le rapport de la propreté des cours surtout ; mais elle est beaucoup plus louable que celle que j'ai vu suivre dans beaucoup de communes, à Créances par exemple, où coule toute l'année, dans la rue principale, un ruisseau formé par le jus des fumiers de presque toutes les cours. Chaque tas de fumier, le plus grand nombre du moins, a sa rigole particulière, son déversoir, qui établit sa communication avec le ruisseau communal. Cela n'empêche pas qu'on se plaigne, là comme partout ailleurs, du manque d'engrais, tandis qu'on laisse volontairement perdre, qu'on jette sur la voie publique, celui qu'on devrait recueillir bien précieusement.

Enfin, la tangue s'emploie quelquefois aussi directement, sans mélange préalable, soit sur des prairies naturelles ou artificielles, après la récolte de fourrage, ou dans les mois de février et de mars, soit encore sur les chaumes de froment ou de sarrasin, en septembre et octobre.

Lorsque la tangue est ainsi employée seule, on n'en répand ordinairement que la moitié de la quantité que l'on fait entrer dans les composts. Elle est alors répandue à la main, ou mieux, à la pelle. Dans ce dernier cas, la personne chargée de faire l'épandage monte dans la voiture, et,

de là, projette la tangue comme on jetterait du grain pour le séparer de sa balle.

La dose là plus habituelle de tangue est comprise entre 6 et 16 mètres cubes par hectare pour les meilleures qualités, entre 10 et 20 mètres cubes pour les qualités moyennes. Dans les environs de Cherbourg, on met depuis 5 jusqu'à 20 mètres cubes par *vergée*, c'est-à-dire de 25 à 100 mètres cubes par hectare.

Il est assez rare que le même champ reçoive de la tangue tous les ans; les luzernes en reçoivent tous les deux ou trois ans; les prés, les terres en labour, tous les trois ou quatre ans, quelquefois même tous les cinq ans seulement.

C'est ordinairement sur les terres destinées aux froments ou aux orges que se met la tangue, et surtout pour les orges dans lesquelles on doit semer de la *trémaine* (trèfle).

Les terres à proximité des tanguières, et qui reçoivent souvent une forte proportion de tangue, finissent par en avoir l'aspect; nous dirions presque, finissent par devenir de véritables tangues. Cela se conçoit facilement, et un calcul bien simple pourrait même nous montrer le temps nécessaire pour que le sol primitif n'entre plus que pour une minime proportion dans le sol successivement modifié par ces additions consécutives. Ainsi, en admettant des labours de 25 centimètres de profondeur, on trouve que, par l'emploi annuel d'une dose de tangue de 25 mètres cubes par hectare, ou l'emploi d'une dose double tous les deux ans, on amènerait, en trois cent quatre-vingts ans, le sol arable à ne plus contenir que la cinquantième partie des éléments du sol primitif; au bout de quatre cent cinquante-huit ans, il n'en contiendrait plus que la centième partie; au bout de six cent quatre-vingt-sept ans, le nouveau sol modifié ne contiendrait plus que la millième partie des éléments du sol primitif.

Nous devons convenir que le tanguage des terres, même sur le bord des tanguières, ne se pratique pas toujours aussi

fréquemment ni aussi largement ; mais il faut ajouter aussi que les labours de 25 centimètres de profondeur y sont à peu près inconnus, de sorte qu'il y a une espèce de compensation, et que, pour ces localités exceptionnelles, les chiffres que nous avons donnés tout à l'heure doivent être peu éloignés de la vérité.

Comme il résulte aussi des documents authentiques rapportés précédemment, que l'usage de la tangue, dans ces localités, remonte à plus de six cents ans ; le fait que nous citions tout à l'heure comme une simple apparence, peut donc être une réalité.

Mais ici se présente une question bien digne d'intérêt, bien digne des études et des méditations des savants. L'expérience paraît avoir constaté que ces mêmes terres éprouvent, comme les autres, de bons effets par suite d'une nouvelle addition de tangue. Les principes les plus utiles, les plus efficaces de cette matière disparaissent donc assez rapidement, ou du moins sont éliminés de la couche arable. Mais quels sont ces principes qui disparaissent ainsi ? De nouvelles études, des recherches nombreuses, délicates et variées, pourront seules nous mettre sur la voie de la solution de cet important et difficile problème. J'ai déjà commencé quelques tentatives ayant pour but de jeter quelque lumière sur cette question ; mais plusieurs années sont nécessaires pour pouvoir pressentir les conclusions auxquelles conduiront de pareilles recherches.

Les cultivateurs qui se trouvent le plus à proximité des tanguières emploient souvent de préférence les tangues grasses, vaseuses, et en mettent plus souvent ; elles leur tiennent quelquefois lieu de fumier, ce qui peut se concevoir, si l'on se rappelle que ces sortes de tangues, plus riches en débris organiques, sont aussi les plus riches en azote.

Ces tangues grasses, lorsqu'elles sont employées en nature, se mélangent moins vite avec les éléments du sol que les tangues vives ; ainsi j'ai vu souvent, dans les champs qui

environnent Montmartin-sur-Mer, dans des trèfles de seconde année de coupe, des grumeaux de tangue de la grosseur d'un œuf de pigeon, qui avaient été mis dans la céréale qui précédait le trèfle.

Nous devons rappeler ici que la tangue n'est presque jamais employée fraîchement extraite, même en compost; elle est toujours abandonnée en tas pendant plusieurs mois avant d'être employée. Celle d'automne sert au printemps pour les orges; celle de printemps sert pour les blés. Lorsqu'on fait usage de tangue restée trop peu de temps dans les chantiers, on la fait toujours entrer dans des composts de fumiers chauds.

Mode d'action de la tangue.

Si l'on demande aux cultivateurs qui attachent tant de prix à l'usage de la tangue, quelle peut être la cause de son action sur le sol et sur les récoltes, ils répondront, à la presque unanimité, *c'est le sel* qu'elle renferme.

Cette opinion, partagée, du reste, par un certain nombre de théoriciens, est-elle bien fondée? C'est ce que nous allons essayer d'examiner. En admettant que l'on emploie moyennement 12 mètres cubes de tangue par hectare, les tangues dans lesquelles nous avons trouvé la plus forte proportion de chlore, introduiraient, sur 1 hectare, environ 150 à 200 kilogrammes de sel; mais il faut ajouter aussi que certaines tangues n'en fourniraient pas plus de 7 kilogrammes. Tel serait le cas de la tangue prise dans les chantiers du pont de la Roque, tangue assez renommée cependant par ses bons effets.

Nous sommes forcément obligés d'admettre que cette dose homœopathique de sel ne peut exercer une influence bien marquée sur les trois ou quatre récoltes qui suivent assez souvent l'emploi de la tangue.

D'ailleurs, si le sel était réellement la matière la plus active et la plus utile dans les tangues, pourquoi faire tout ce

qu'il est possible de faire pour les en dépouiller, égouttage prolongé, exposition de plusieurs mois à l'air et aux pluies, etc.?

Si le sel était réellement, comme l'admettent beaucoup de personnes, le principal agent fertilisateur des tangues, pourquoi faire de si grandes dépenses, pourquoi aller bien loin chercher 1 mètre cube de tangue qui revient en moyenne à 2f,50, et ne contient que 5 à 6 kilogrammes de sel, payé ainsi 42 francs les 100 kilogrammes, tandis qu'on pourrait se le procurer à meilleur marché, avec bien moins d'embarras? Ajoutons encore que l'emploi de beaucoup de tangues ferait payer le sel plus de 200 francs les 100 kilogrammes, en nous plaçant à ce point de vue.

Demandez à ces mêmes cultivateurs pourquoi ils n'emploient pas leur tangue au sortir des tanguières; ils vous répondront qu'elle *brûlerait* la terre, surtout la première année qui suivrait son emploi. Si c'est parce qu'elle contient trop de sel à l'état frais, pourquoi n'en réduisent-ils pas la dose à la moitié, au tiers, au quart même? Ils s'éviteraient ainsi de grands frais.

Heureusement pour eux qu'ils se trompent bien plus dans l'explication de l'efficacité de cette matière, que dans son application sur leurs terres; car ils savent depuis longtemps que la tangue havelée, destinée au saunage, est d'un emploi dangereux, tandis qu'elle devient excellente lorsqu'elle a été lessivée pour la dépouiller de la majeure partie de son sel.

Attribuerons-nous l'efficacité de la tangue aux matières organiques, à l'*azote* qu'elle renferme? Cette explication, prise d'une manière absolue, ne paraît guère plus heureuse que la précédente; car, sous ce rapport, 30 000 kilogrammes de la meilleure tangue équivaudraient à peine à 1 000 kilogrammes de bon fumier de ferme.

Nous pourrions en dire autant au sujet des phosphates, puisque certaines tangues très-estimées, comme celle de

Lessay par exemple, ne fourniraient pas au sol la moitié de l'acide phosphorique nécessaire aux récoltes.

Les sulfates passent pour avoir si peu d'influence sur les récoltes ordinaires de céréales, que nous ne croyons pas devoir insister sur ceux que l'on trouve dans les tangues.

D'ailleurs, si nous voulons bien nous rappeler que, pour la majeure partie, les tangues sont employées sur le littoral, à une faible distance de la mer, l'utilité de ces diverses matières salines, des chlorures et des sulfates surtout, pourrait, jusqu'à un certain point, être contestée dans de pareilles circonstances; en effet, j'ai trouvé (1) que l'*eau de pluie* qui tombe à Caen doit fournir annuellement au sol *environ* 60 *kilogrammes de chlorures par hectare, dont les trois quarts à l'état de sel marin;* j'ai trouvé également que *ces eaux doivent apporter à chaque hectare de terre plus de* 33 *kilogrammes de sulfates divers, contenant plus de la moitié de leur poids d'acide sulfurique*. Il est extrêmement probable qu'il se passe quelque chose d'analogue dans les pays à tangue qui, sous ce rapport, sont placés dans des conditions au moins aussi avantageuses que Caen, relativement à leur proximité de la mer et à la direction des vents régnant dans la saison la plus habituelle des pluies.

S'il en est ainsi, comme nous sommes presque en droit de le penser, le sol de ces pays recevrait, chaque année, par les eaux pluviales seules, plus de chlorures et de sulfates qu'on n'en trouve dans les récoltes usuelles, et la terre devrait avoir une salure naturelle, suffisante pour les besoins de la végétation.

Si nous nous reportons aux résultats de l'analyse des principales variétés de tangues, et si nous rapprochons ces résultats de ceux auxquels a conduit une pratique séculaire, *nous voyons que les tangues les plus estimées sont précisément celles qui contiennent les plus fortes proportions de car-*

---

(1) *Annales agronomiques*, tome I; mai 1851.

bonate de chaux; de là cette conséquence toute naturelle, que si le carbonate de chaux n'est pas le seul élément actif de la tangue, on doit au moins le considérer comme le plus important.

Ce qui donne à cette manière de voir un nouveau degré de probabilité, c'est que les terres les plus sensibles à l'action des tangues sont précisément les plus pauvres en calcaire, et celles sur lesquelles le chaulage produit les meilleurs effets.

Nous sommes donc ainsi conduits à comparer les effets des tangues à ceux des marnes, ou plutôt à ceux des faluns; le délitement, le foisonnement qu'on observe dans les tangues, vient encore à l'appui de cette comparaison.

Ajoutons aussi que, dans certains pays, on donne aux tangues le nom de *marnes.*

Toutefois, on doit reconnaître que les tangues, indépendamment de leur effet comme amendement et comme diviseur de certains sols tenaces, exercent nécessairement aussi une action spéciale à raison des substances salines plus ou moins solubles, et des matières organiques azotées qu'elles contiennent en plus forte proportion que les marnes.

De même que, dans l'emploi des marnes, on cherche à approprier le mieux qu'on peut la nature de la marne à la nature du sol, de même aussi on doit chercher, et les cultivateurs habiles cherchent ordinairement, dans la tangue qu'ils se proposent d'employer, les qualités qui manquent au sol auquel on la destine : aux sols trop meubles, il faut des tangues grasses et argileuses; aux sols trop compactes, des tangues sablonneuses.

En résumé, nous pouvons dire que les tangues agissent, soit chimiquement, soit mécaniquement ou physiquement sur les terres :

1°. Par les matières salines qu'elles renferment (chlorures, sulfates, phosphates);

2°. Par une certaine quantité de matières organiques plus ou moins riches en azote;

3°. Par leur carbonate de chaux;

4°. Enfin, par les matières siliceuses et sablonneuses ou argileuses qu'elles contiennent.

Tangue cuite.

M. Marchal, dans le travail que nous avons eu l'occasion de citer, a fait quelques études sur la tangue cuite, c'est-à-dire sur de la tangue dont le carbonate de chaux avait été amené à l'état de chaux caustique par la cuisson.

Il a trouvé que l'on obtient ainsi une chaux moyennement hydraulique, et qui pourrait être utilement employée comme enduit sur les constructions ordinaires.

C'est un résultat qu'il était permis de prévoir d'après la composition des tangues, et surtout des tangues à grain un peu fin. J'ai été aussi à même d'observer que la plupart des tangues que l'on grille, pour en détruire les matières organiques, acquièrent, par ce grillage, la propriété de se prendre en gelée sous l'influence d'un acide très-étendu d'eau. Cette propriété, qui appartient à toutes les chaux hydrauliques, est due en grande partie à l'action qu'exerce la chaux, à une température élevée, sur les argiles et sur les matières siliceuses dont elle rend la silice soluble. J'ai même pu constater la présence de la silice soluble dans certaines tangues crues; ainsi, les tangues du pont de la Roque, de Moidrey, de Saint-Malo, m'en ont donné de 0,5 à 2,25 pour 100, proportion énorme, et qui peut exercer une influence sensible sur la rigidité de la paille des céréales pour lesquelles on les emploie.

M. Marchal avait également annoncé que la tangue cuite équivaut, comme amendement, à huit fois son volume de tangue crue; mais les expériences sur lesquelles sont établies ces données ne paraissent pas avoir été assez variées

ni assez longtemps suivies pour qu'il ne reste plus de doutes à cet égard.

Nous devons encore ajouter que ces résultats avaient été annoncés, dit-on, par une société d'actionnaires qui s'organisait pour exploiter industriellement cette fabrication de tangue cuite, et nous savons malheureusement que les associations de ce genre ont un intérêt trop grand à accueillir avec facilité, à propager volontiers tout ce qui peut faire valoir les bonnes qualités de la marchandise qu'elles offrent au public.

Du reste, depuis le départ de M. Marchal, la fabrication de la tangue cuite à Avranches paraît avoir été abandonnée.

Admettons même comme exact le fait que 1 mètre cube de la tangue cuite puisse remplacer 8 mètres cubes de tangue crue; mériterait-elle alors la préférence sur la chaux? D'après la composition des tangues, il est aisé de voir qu'elles ne peuvent donner que 16 à 28 pour 100 de chaux vive, c'est-à-dire d'un sixième à un quart de leur poids environ. Elles perdraient, pour la cuisson, de 12 à 22 pour 100 d'acide carbonique et 4 ou 5 pour 100 d'eau et de matières organiques; soit, en nombre rond, 25 p. 100 ou le quart de leur poids. Il faudrait donc charrier, en moyenne, 3 000 kilogrammes de tangue cuite pour avoir un tonneau de chaux vive, ce qui nécessite des frais de charroi triples. Quant au prix de revient, il serait au moins égal à celui de la chaux, pour un même poids de chaux vive; on pourrait même affirmer qu'il lui serait supérieur, parce qu'il serait difficile de cuire à la fois une très-grande masse de tangue, comme on le fait pour la chaux.

Ainsi, sous ce rapport, il n'y aurait aucun avantage pour les cultivateurs éloignés; il y aurait pécuniairement désavantage pour le petit cultivateur voisin des tanguières, qui va faire sa provision de tangue dans ses moments perdus.

D'un autre côté, cette tangue cuite, au point de vue agronomique, offrira toujours les inconvénients des chaux hydrauliques qui sont sujettes à encroûter le sol, lorsqu'elles sont employées sans discernement et sans précautions.

Enfin, on a dit aussi que la cuisson des tangues diminue leur volume en même temps que leur poids, ce qui atténuerait un peu les frais du transport. Loin d'admettre comme un fait certain cette diminution de volume, je serais plutôt porté à penser le contraire, parce que j'ai toujours vu foisonner, pendant le grillage, les tangues riches en carbonate de chaux, les seules dont la cuisson puisse, avec quelque probabilité, offrir des avantages, en nous plaçant au point de vue des partisans de cette fabrication.

Ainsi, la question des tangues cuites est encore loin d'être résolue d'une manière bien encourageante.

Origine, formation et dépôt de la tangue.

Nous savons que c'est surtout vers l'embouchure des rivières ou ruisseaux du département de la Manche, dans une étendue de côtes d'environ 240 kilomètres, que la tangue se dépose dans les anses un peu profondes, récipients des petits cours d'eau qui viennent s'y perdre.

Entre deux gisements consécutifs, séparés par une côte sans abri, pas de tangues, mais un sable grossier plus ou moins coquillier, tel qu'on en trouve sur toutes les côtes maritimes; seulement, sur les côtes de la Manche, ce sable est un peu plus riche en débris de coquilles.

Cette position particulière de toutes les tanguières, à l'embouchure ou dans le voisinage des cours d'eau, a dû faire naître d'abord la pensée que la tangue est un apport essentiellement fluviatile; que les dépôts de tangue pouvaient être comparés aux deltas de la Méditerranée et de la mer Caspienne.

L'examen microscopique, l'étude chimique des tangues, viennent prouver, au contraire, que si les apports fluviatiles entrent pour quelque chose dans la formation de ces dernières, ils n'y entrent, le plus souvent, que pour une proportion tout à fait insignifiante.

Au pont de la Roque, par exemple, il faudrait supposer que la Sienne et la Soule charrient plus du dixième de leur volume de matières solides, chiffre bien certainement supérieur à vingt fois ce que charrient effectivement ces deux rivières dans la baie de Régnéville. Leur apport réel ne représente certainement pas 5 pour 100 du volume de la tangue extraite chaque jour dans cette baie, depuis des siècles, sans qu'il en paraisse résulter un approfondissement notable du lit de la rivière.

Du reste, là comme ailleurs, la couche de tangue nouvellement déposée se distingue facilement du fond sur lequel elle repose.

Ce que nous venons de dire pour la baie de Régnéville, on peut le dire pour les autres tanguières; à Lessay, par exemple, l'importance des cours d'eau qui se jettent dans la baie de Saint-Germain est encore moindre qu'au pont de la Roque, et leurs apports encore plus insignifiants, s'il est possible.

L'analyse chimique nous a montré, dans les tangues, la présence d'une assez forte proportion de carbonate de chaux, proportion qui s'élève quelquefois à plus de 50 pour 100, et M. de Caumont a fait remarquer, le premier, que presque toutes les rivières qui versent leurs eaux dans les baies où la tangue se dépose, ont coulé sur des terrains granitiques ou schisteux; celles qui ont coulé sur le calcaire, comme l'Orne, la Seulle, etc., n'offrent souvent à leur embouchure que des atterrissements sableux et calcaires plus ou moins mélangés de débris coquilliers, et qui diffèrent, à plusieurs égards, des véritables tangues.

Les vallées qui débouchent dans la baie du Mont-Saint-

Michel sont exclusivement composées de schistes, depuis le Pont-Gilbert jusqu'à Sourdeval (pour la Sée), depuis le Pontaubault jusqu'à Saint-Hilaire (pour la Sélune), depuis Pontorson jusqu'à Entrain (pour le Couesnon). La partie supérieure des coteaux seule est granitique. Les millions de mètres cubes de tangue apportés chaque année dans les baies du Mont-Saint-Michel, de Régnéville, de Saint-Germain, etc., n'ont donc pu y être apportés par des eaux douces dont le cours est fort limité, la masse peu considérable, et qui coulent sur des pentes presque exclusivement schisteuses ou granitiques.

La mer doit donc être le principal producteur, le principal agent de transport de ces matières formées principalement de carbonate de chaux, de quartz et de mica mélangés d'un peu de feldspath et d'argile.

D'autant plus ténue, d'autant plus légère qu'on s'enfonce davantage dans les baies ou anses où elle se dépose, la tangue devient de plus en plus grossière; on y trouve des fragments de coquilles d'autant plus gros, des grains de quartz d'autant plus volumineux, qu'on s'avance plus loin vers la haute mer; on trouve même, dans la baie du Mont-Saint-Michel surtout, de nombreuses coquilles brisées ou simplement fracturées. Pendant les basses eaux des grandes marées, il arrive souvent que l'on peut sans difficulté ramasser à la main des huîtres encore vivantes dans leurs coquilles.

A quelques lieues de la côte s'élèvent du sein des eaux les îles de Chaussey, le Mont-Saint-Michel, Tombelaine et d'autres rochers presque exclusivement granitiques.

A quelques lieues de la côte se trouve un énorme et inépuisable banc de mollusques à coquilles (huîtres, coques, buccins, etc.), dans lesquels l'huître prédomine. Ce banc, qui n'a peut-être pas son pareil au monde, est comparable à une espèce de chaîne de montagnes sous-marines dont les immenses ramifications s'étendent, probablement sans in-

terruption, depuis Cancale jusqu'à Saint-Vaast-la-Hougue, sur une étendue de plus de 150 kilomètres.

Nulle part ailleurs, peut-être, la mer n'est plus furieuse, plus hérissée de rochers, et de rochers plus durs, puisque le granit y abonde.

Une multitude de coquilles, celles qui sont vides surtout, sont arrachées à chaque instant par la fureur des flots, détachées de cet amas immense, ballottées, froissées les unes contre les autres, projetées avec violence contre les rochers qui se trouvent sur leur passage, et qu'elles usent en se broyant elles-mêmes contre tant d'obstacles multipliés.

Ces débris complexes d'origines si diverses, amenés enfin à un état de division suffisante, peuvent être tenus en suspension pendant fort longtemps par la vague en mouvement; de là, possibilité d'un transport.

Mais pour que ce transport puisse réellement avoir lieu, il est nécessaire qu'il existe un courant le long de la côte, remontant vers le nord. L'existence de ce courant, connu depuis longtemps, a surtout été étudiée avec une admirable précision dans l'immense travail de l'hydrographie de nos côtes, exécuté sous l'habile direction de M. Beautemps-Beaupré.

On a reconnu que, sur toute cette partie du littoral, dans les grandes marées surtout, le courant de *flot* est plus rapide que le courant de *jusant*; que le premier commence à s'établir subitement, et prend rapidement de la force, tandis que le jusant, au contraire, s'établit très-lentement.

Le vent ne paraît pas avoir une très-grande influence sur la vitesse de ces courants.

Après avoir parcouru la partie occidentale de la Manche, l'ondulation qui produit le flot se trouve resserrée dans le détroit compris entre la côte septentrionale du Cotentin et la côte méridionale de l'Angleterre, et, par l'effet de cette compression, sa vitesse est considérablement augmentée, particulièrement vers la côte de France. Le courant en

masse se dirige vers l'est, puis dans toutes les directions intermédiaires entre le sud et l'est, pour remplir l'espace vide que lui offre la baie de la Seine, comprenant tout l'espace qui s'étend de la pointe de Barfleur au cap d'Antifer.

La vitesse du courant de flot surpasse, dans tous les cas, celle du jusant, et la différence, dans un même lieu, peut quelquefois s'élever à un sixième. De là résulte la possibilité d'un transport continuel vers la baie de la Seine et les autres baies secondaires, et la possibilité d'un dépôt pendant la molle eau, c'est-à-dire pendant le temps où la vitesse du courant est très-faible ou même tout à fait nulle; ce temps dure quelquefois plus d'une heure, et sa durée est en raison inverse de la grandeur de la marée.

Ce transport de matière est, sur certains points du littoral, extrêmement considérable : ainsi, le petit coude que forme le rivage, immédiatement dans l'est de la pointe du Grouin, dans la baie des Veys, était autrefois un excellent mouillage pour des navires tirant 8 à 9 pieds d'eau; ces navires y restaient toujours à flot il y a trente ans. Aujourd'hui le sol s'est tellement exhaussé, que des bâtiments de 5 pieds de tirant d'eau y amortiraient pendant quatre ou cinq jours.

Le transport de matière est donc non-seulement possible, mais réel sur toute cette côte. Lorsque la côte est abrupte, escarpée, les flots, toujours agités, ne peuvent abandonner sur le rivage que de grossiers fragments de coquilles et de gros sable roulé; mais, partout où ces matières, constamment malaxées par le flot, peuvent s'étendre à l'aise sur une plage vaste et profonde, lorsque le flot peut y perdre peu à peu sa vitesse, il laisse tomber d'abord les parcelles les plus grossières, puis les sables impalpables et la poussière des coquilles triturées; ce dépôt, c'est la tangue.

Cette succession de dépôts explique pourquoi, dans chaque tanguière, les diverses couches successives n'ont pas la

même apparence ni la même constitution, et pourquoi la tangue est d'autant plus ténue que l'on s'enfonce plus avant dans les baies.

La loi du dépôt des tangues est, en quelque sorte, inverse de celle qui préside à la formation des deltas dans les mers sans flux ni reflux, ou, plus exactement, dans les mers où le flux et le reflux sont très-peu sensibles, comme la Méditerranée et la mer Caspienne. Les deltas se déposent lentement et sans obstacle à l'embouchure des grands cours d'eau, dès que la masse des eaux marines suspend la puissance d'impulsion des eaux douces, et permet aux matières solides amenées de se précipiter au fond. Aussi, l'analyse des deltas donne exactement les mêmes résultats que celle des terres et des débris de roches que les cours d'eau ont traversés et roulés.

Le dépôt des tangues, au contraire, a lieu lorsque l'agitation des eaux marines s'est calmée par suite de la transition du flux au reflux, et lorsque leur vitesse d'impulsion se trouve suspendue par l'afflux des eaux douces des cours d'eau animés d'une vitesse en sens inverse.

Le dépôt des tangues a lieu, en général, plus tôt et plus abondamment sur les bords des rivières ou ruisseaux qu'au milieu de leur chenal, parce que c'est sur les bords que le courant s'affaiblit le plus rapidement, par suite du frottement des eaux contre les rives.

La baie des Veys paraît faire exception à cette loi générale; le dépôt de tangue s'y fait presque à plat, presque instantanément. Aussi, lorsqu'au pont de la Roque on fit venir des gabarriers de Carentan pour le service du canal de Coutances, ceux-ci, habitués à la baie des Veys, voulurent échouer dans la Sienne leurs chalands, comme à Carentan, pour les charger ensuite à leur aise à marée basse; mais il leur arriva souvent de se mettre sur le flanc, parce qu'ils se plaçaient de confiance sur le talus formé par le dépôt.

Cette exception que nous offre la baie des Veys tient à plusieurs causes :

1°. Sa grande largeur ;

2°. La multiplicité des rivières qui versent leurs eaux dans cette baie dont le fond est presque plat ;

3°. La différence de niveau entre la haute et la basse mer y étant beaucoup moindre que celle qui a lieu dans la baie du Mont-Saint-Michel, le courant de flot y est animé d'une moins grande vitesse.

D'après M. Marchal, la tangue paraît d'autant plus riche en carbonate de chaux, que l'on remonte plus haut le bord de chacun des cours d'eau qui se perdent dans les tanguières.

Cette opinion semble confirmée par les résultats que j'ai obtenus par la lévigation des tangues d'Isigny et de Lessay. En effet, la tangue la plus ténue, celle qui reste le plus longtemps en suspension, doit surtout se déposer dans les parties où l'eau reste le plus longtemps en repos ou animée d'une vitesse presque nulle ; ces conditions se trouvent surtout remplies vers l'extrême bord des rivières.

La profondeur et la configuration du lit de ces cours d'eau peuvent bien apporter parfois à cette loi quelques modifications ; mais ces modifications ne sont que des exceptions qu'il est possible de prévoir, et qui sont en quelque sorte une confirmation de la règle générale.

Les apports des rivières, lorsqu'ils sont un peu abondants, et surtout argileux, peuvent également modifier d'une manière sensible et variable cette espèce de règle, surtout lorsqu'on s'éloigne de l'embouchure des rivières.

La quantité de tangue susceptible d'être ainsi transportée par la mer est immense ; témoin les atterrissements de Moidrey. Ceux de la baie des Veys doivent aussi être immenses. La détérioration du mouillage de la pointe du Grouin nous en offre un frappant témoignage pour l'époque actuelle. Des faits authentiques nous montrent que ces ap-

ports ont lieu depuis longtemps; ainsi, l'on a trouvé, dit-on, à Carentan, en faisant des fouilles pour les fondations des nouveaux quais, sous 8 mètres de tangue, une espèce de pirogue enfouie là depuis des siècles.

On peut aisément se faire une idée de ces apports marins lorsqu'ils ont lieu, comme au pont de la Roque, sur un espace très-restreint, où la mer remplace, chaque année, l'immense quantité de tangue qu'on ne cesse d'en extraire.

Dans la baie des Veys, plus que partout ailleurs, l'apport fluviatile joue un rôle sensible dans le dépôt de tangue, à cause du nombre et de l'importance des cours d'eau affluents; aussi les tangues prises dans cette baie sont-elles généralement plus ferrugineuses que celles des tanguières de l'ouest du département de la Manche. Les principaux points de dépôt de la tangue, dans cette baie, se trouvent dans l'espèce de delta compris entre la Vire, la Douve et la Taute, delta qui a environ 7 kilomètres de base, sur environ 4 ou 5 de hauteur.

Les analyses que j'ai dû exécuter, dans le cours de ce travail, nous ont fourni quelques résultats dont l'explication va peut-être maintenant devenir un peu plus facile.

Si l'on jette un coup d'œil sur l'ensemble de ces résultats analytiques, il est facile d'y voir que les tangues de la baie du Mont-Saint-Michel et des baies situées très-peu au nord de cette dernière, sont relativement beaucoup plus riches en acide phosphorique ou en phosphates que les autres.

Ne pourrait-on pas attribuer ce fait à ce que les débris de coquilles, plus voisins de leur source, du banc principal d'où celles-ci ont été détachées, ont été ballottés moins longtemps dans les eaux de la mer, et, par suite, ont dû y laisser une moins forte proportion de leur phosphate de chaux, relativement plus soluble que le carbonate.

Nous reconnaissons aussi, par la même comparaison, que l'acide sulfurique est en plus forte proportion dans ces mêmes tangues que dans les autres. La première idée qui

se présente, c'est de penser que cet acide sulfurique provient de l'eau de mer qui se trouve retenue dans la tangue; mais on reconnaît bientôt qu'il n'en peut être ainsi, car dans les eaux de la mer, pour 100 de chlore il y a environ 6 d'acide sulfurique; nous avons trouvé, au contraire, que la proportion d'acide sulfurique est souvent supérieure, dans les tangues, à celle du chlore, et c'est ce qui a lieu dans presque toutes les tangues de la baie du Mont-Saint-Michel et du pont de la Roque. Cet acide sulfurique doit donc avoir nécessairement une autre origine.

L'explication la plus vraisemblable du fait que nous venons de signaler, c'est qu'il se trouve, dans les tangues, des sulfures provenant soit des roches contre lesquelles se sont usées les coquilles, soit des apports des rivières. Le sulfure de fer, que l'on rencontre si fréquemment dans tous les terrains un peu anciens, doit nécessairement se trouver dans ces dépôts. Lorsque la tangue est ensuite exposée à l'air pendant plusieurs mois, ce sulfure, sous l'influence de l'air et de l'eau de mer dont il est imprégné, en présence du carbonate de chaux, donne lieu à du sulfate de chaux qui vient s'ajouter aux petites quantités de sulfates de soude, de potasse et de magnésie qui proviennent des eaux de la mer.

Les principales conséquences auxquelles conduit ce travail, me paraissent pouvoir se résumer ainsi :

1°. L'on peut évaluer à environ deux millions de mètres cubes l'importance annuelle de l'extraction de la tangue sur le littoral de la Manche compris entre l'embouchure de la Rance et celle de l'Orne.

2°. Le mouvement annuel de fonds auquel cette extraction de la tangue donne lieu directement, peut être évalué à 4 ou 5 millions de francs.

3°. L'usage de la tangue doit remonter à une époque fort reculée, puisqu'on trouve des documents authentiques du XIIe siècle qui en font mention comme d'une chose déjà bien ancienne.

4°. Les tangues sont des mélanges, en proportions variables, de carbonate de chaux, d'argile, de sable quartzeux, feldspathiqne et micacé, contenant une petite quantité de matières salines (chlorures, sulfates, phosphates) et de matières organiques plus ou moins azotées.

5°. Plusieurs de ces tangues, soumises à la lévigation, ont donné une matière ténue plus riche en carbonate de chaux, en phosphates et en azote, que les tangues elles-mêmes.

6°. Les tangues éprouvent, par une exposition de plusieurs mois à l'air, un accroissement de volume qui peut aller à 9 ou 10 pour 100. Cet accroissement est facilité par le pelletage.

7°. Le grillage des tangues donne lieu aussi à un accroissement de volume, et ce foisonnement est quelquefois assez considérable.

8°. Le poids du mètre cube de tangue marchande varie entre 1000 et 1500 kilogrammes, suivant la qualité, suivant la provenance.

9°. Les tangues ne sont presque jamais employées sortant des tanguières, mais après une exposition de trois à cinq mois à l'air dans des chantiers de dépôt.

10°. La tangue paraît agir sur le sol principalement par son carbonate de chaux ; cependant on ne peut refuser une action réelle aux matières salines (chlorures, sulfates, phosphates, etc.), et aux matières organiques azotées qu'elle contient.

11°. La tangue doit encore agir mécaniquement par l'effet divisant et ameublissant des matières sableuses et argilo-siliceuses qui s'y trouvent.

12°. Il est encore difficile de se prononcer d'une manière affirmative sur les avantages que pourrait offrir la tangue cuite.

13°. Les tangues ne peuvent être considérées comme résultant d'apports fluviatiles.

14°. Elles doivent être produites par des débris de coquilles et des roches contre lesquelles ces coquilles se sont usées, broyées, sous l'influence de l'agitation de la mer.

15°. Enfin leur transport à différentes distances peut facilement s'expliquer par l'existence des courants qui règnent sur la côte de la Manche, et leur dépôt, par le passage de l'eau de la mer de l'état d'agitation à l'état de repos dans les anses, baies, etc., où ce repos est encore facilité par les cours d'eaux qui marchent en sens contraire du flot dont ils tendent à diminuer la vitesse et la densité.

Pièces justificatives.

N° I. — Voici les résultats de M. Chevreul.

Sur 100 parties en poids :

Matières solubles dans l'eau	....	0,38
Débris de coquilles :	Sous-carbonate de chaux. .	16,28
	» de magnésie.	0,38
Sable siliceux :	Quartz et minéraux siliceux......	82,62
	Peroxyde de fer et alumine, mélangés, peut-être de phosphates, de chaux et de magnésie provenant des coquilles..........	0,28
		99,94

Relativement au mode d'action de cette substance sur le sol, M. Chevreul avait formulé les conclusions suivantes :

Ce sable peut agir de plusieurs manières,

1°. Comme divisant les terres fortes ;

2°. Comme carbonate de chaux ;

3°. Par les sels alcalins qu'il renferme : ces sels sont de même nature que ceux que l'on obtient en faisant évaporer les eaux de la mer ;

4°. Par les matières organiques azotées qui s'y trouvent en partie à l'état soluble ; les matières organiques insolubles se trouvent probablement contenues dans les détritus d coquilles.

N° II. — Vitalis a trouvé, dans une tangue d'Avranches, dont la provenance positive m'est inconnue :

Matières organiques	2,00
Sels solubles dans l'eau.......	0,47
Carbonate de chaux.........	42,33
Sable micacé..............	55,19
	99,99

N° III. — Voici les résultats de l'analyse de M. Payen :

Sable fin et micacé..........	55,00
Carbonate de chaux.........	42,15
Substances organiques azotées.	2,10
Chlorure de sodium.........	0,50
Chlorure de magnésium......	0,10
Sulfates de soude et de potasse.	0,09
Sulfates de chaux...........	0,08
	100,02

N° IV. — L'échantillon analysé par M. Clauss, pris à l'endroit dit le *Rivage* (rive droite de la Sée), lui a donné les résultats suivants :

Sur 100 parties en poids :

Matières organiques....... ..	1,23
Sel marin.................	0,71
Sulfate de soude............	0,12
Chlorure de potassium.......	0,03
Chlorure de magnésium......	0,13
Sulfate de chaux......	2,20
Phosphate de chaux.........	1,30
Carbonate de fer............	traces.
Carbonate de chaux.........	33,65
Carbonate de magnésie.......	1,44
Sulfure de fer........... ..	0,92
Oxyde de fer...............	2,39
Bioxyde de manganèse.......	0,73
Sulfure de plomb...........	0,33
Silice....................	41,32
Magnésie.................	0,75
Alumine..................	7,29
Soude....................	0,83
Potasse..................	2,91
Perte....................	1,72
	100,00

Nº V. — Voici les résultats obtenus par M. Marchal :

DÉSIGNATION DES TANGUES.	SELS solubles dans l'eau.	CARBONATE de chaux.	CARBONATE de magnésie.	PHOSPHATE de chaux.	OXYDE DE FER et matières insolubles dans les acides.	MATIÈRES organiques et perte.
Tangue prise à 5 kilomètres en amont du Pontaubault, sur les bords de la Sélune	0,27	29,47	1,26	1,32	59,68	8,00
Tangue prise au Pontaubault	0,24	38,37	1,63	1,73	53,02	5,01
Tangue prise au Pont-Gilbert	0,29	41,44	0,95	1,86	51,71	3,75
Tangue prise dans l'anse de Moidrey	0,78	30,81	1,52	1,39	57,32	8,18
Tangue prise à Roche-Torin, sur les mondrains des sauniers	5,78	32,73	1,44	1,48	48,28	10,29
Sable pris à 7 kilomètres au delà du Mont-Saint-Michel, vers la mer	0,77	26,58	1,31	1,10	65,52	4,72
Tangue prise entre la côte et les pêcheries du Vivier	1,11	23,57	1,42	1,06	68,90	3,94
Marne de l'embouchure de la Rance	1,49	22,14	0,86	1,00	70,81	3,70
Tangue prise au Mont-Saint-Michel	1,00	47,50	"	"	44,00	5,00
Tangue prise entre le Mont-Saint-Michel et Tombelaine	1,00	39,90	"	"	"	"

M. Marchal a encore donné, dans l'*Annuaire normand,* les nombres suivants comme résultats de l'analyse des tangues du pont de la Roque, de Lessay et de la baie des Veys :

DÉSIGNATION DES TANGUES.	SELS solubles dans l'eau.	CARBONATE de chaux.	CARBONATE de magnésie.	PHOSPHATE de chaux.	OXYDE DE FER et matières insolubles dans les acides.	MATIÈRES organiques et perte.
Tangue bêchée du pont de la Roque	0,26	44,00	"	"	"	4,40
Tangue havelée de Lessay	1,33	53,22	"	"	"	2,40
Tangue blanche de la baie des Veys	0,50	22,55	0,98	0,99	74,98	1,00
Tangue de la baie des Veys, où commencent à poindre quelques herbes	0,50	28,48	"	"	68,00	"
Tangue de la baie des Veys, où les herbes sont plus abondantes	0,40	30,00	1,20	1,30	66,10	1,00
Tangue de la baie des Veys, herbe parfaite	"	30,25	2,00	2,00	65,75	"

N° VI. — L'analyse de cette tangue, qui provenait du havre de Moidrey, a donné à M. Bouquet les résultats suivants :

Carbonate de chaux.....	44,00
Sable micacé...........	48,00
Peroxyde de fer........	3,00
Magnésie..............	1,00
Soude................	0,75
Acide phosphorique.....	2,00
Eau..................	1,25
	100,00

N° VII. — Voici les résultats des analyses faites à l'École des Mines, sous la direction de M. Rivot :

1°. *Tangue grasse du pont de la Roque.*

Carbonate de soude	0,3
Chlorure de sodium......	0,7
Phosphate de soude	0,2
Argile................	41,4
Carbonate de chaux.....	54,0
Oxyde de fer...........	2,1
Acide phosphorique.....	0,3
	100,0

L'argile se laisse facilement attaquer par les acides forts.

2°. *Tangue vive du pont de la Roque.*

Carbonate de soude..........................	0,4
Chlorure de sodium..........................	2,0
Phosphate de soude..........................	0,3
Sable micacé................................	35,6
Carbonate de chaux..........................	59,0
Oxyde de fer................................	1,1
Acide phosphorique (à l'état de phosphate de chaux).	0,1
	98,5

3°. *Tangue douce du pont de la Roque.*

Sels alcalins..............	0,5
Sable un peu micacé.......	12,8
Argile....................	18,0
Carbonate de chaux.......	63,0
Oxyde de fer..............	4,6
	98,6

4°. *Autre tangue du pont de la Roque.*

Sels alcalins..............	0,4
Sable et argile............	33,0
Carbonate de chaux.......	64,0
Oxyde de fer..............	1,5
Acide phosphorique.......	traces.
	98,9

5°. *Tangue grasse de Carentan.*

Chlorure de sodium.......	0,5
Carbonate de soude......	0,3
Phosphate de soude.......	0,5
Sable quartzeux..........	33,4
Argile (assez facilement attaquable par les acides forts).	56,0
Carbonate de chaux.......	3,5
Oxyde de fer..............	4,0
Acide phosphorique.......	traces.
	98,2

6°. *Tangue vive de Carentan.*

Sels alcalins..............	0,5
Sable.....................	70,0
Carbonate de chaux.......	27,0
Oxyde de fer..............	1,2
	98,7

OBSERVATIONS SUR LA SURSATURATION DES DISSOLUTIONS SALINES ;

PAR M. HENRI LOEWEL.

Présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 26 avril 1852.

TROISIÈME MÉMOIRE.

§ 60. — Dans mon premier Mémoire sur la sursaturation des dissolutions salines, que j'ai eu l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie dans la séance du 18 février 1850, j'ai rapporté les résultats d'un certain nombre d'expériences d'où j'ai tiré la conclusion suivante : « Ce n'est pas une ac- » tion purement mécanique que l'air, et d'autres corps » chimiquement inertes, exercent sur les dissolutions sur- » saturées de sulfate de soude lorsqu'ils y déterminent subi- » tement la cristallisation du sel à 10 HO ; cette cristallisa- » tion subite est l'effet d'une de ces actions mystérieuses » de contact, appelées *actions catalytiques* par M. Ber- » zelius, et dont la science n'a, jusqu'à présent, pu don- » ner d'explication suffisante (1). »

Le 12 mai 1851, M. Goskynski a présenté à l'Académie une Note sur le même sujet, dans laquelle il donne une autre explication théorique de cette cristallisation subite. Se fondant sur ce fait, que des dissolutions sursaturées de sulfate de soude contenues dans des tubes de verre, ayant été mises en contact avec de l'air saturé de vapeur d'eau sous une éprouvette, y sont restées pendant près de vingt-quatre heures sans que la cristallisation ait eu lieu, même en les agitant, tandis que, dans ces mêmes dissolutions, le sel cristallisait graduellement de la surface au fond en très-peu de temps, quand on les mettait en contact avec l'air ordinaire, M. Goskynski en a conclu que l'air atmosphérique ordinaire (qui n'est pas saturé d'humidité) agit uniquement en dissolvant de la vapeur d'eau lorsqu'il vient à frapper la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 110.

surface libre de la dissolution saline; qu'en perdant ainsi de l'eau, qu'en se concentrant, la couche supérieure abandonne des petits cristaux qui forment des centres d'attraction, à partir desquels la cristallisation continue à se faire de proche en proche jusqu'au bas de la liqueur.

Le 23 juin suivant, M. Selmi a adressé à l'Académie une réclamation de priorité à l'occasion de la Note de M. Goskynski dont je viens de parler.

Enfin, le 7 juillet dernier, j'ai écrit à l'Académie que certains faits décrits dans mon premier Mémoire me semblaient tout à fait contraires à l'explication théorique donnée par M. Goskynski, et revendiquée par M. Selmi; entre autres celui-ci : Des dissolutions concentrées de sulfate de soude, placées bouillantes dans des fioles sous de grandes cloches de verre, y sont restées pendant deux mois à l'état de sursaturation; aussi bien lorsque l'air sous ces cloches était desséché par de la chaux vive, que lorsqu'il y était saturé d'humidité (1).

L'Académie a renvoyé la Note de M. Goskynski, la réclamation de priorité de M. Selmi et ma Lettre à une Commission.

L'un des membres de cette Commission, M. Chevreul, mon ancien maître, qui, depuis près de quarante ans, m'honore de son amitié, trouvant que la question controversée n'était ni suffisamment élucidée, ni appuyée de faits concluants de part et d'autre, m'a engagé à faire de nouvelles expériences dans le but de mieux étudier qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent, cette action de l'air sur les dissolutions sursaturées; en opérant comparativement avec l'air, tel qu'il se trouve dans l'atmosphère, avec l'air saturé de vapeur d'eau, et avec l'air tout à fait sec. C'est le résultat de ces recherches que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui à l'Académie.

J'ai essayé différentes manières d'opérer, et, après quel-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 104.

ques tâtonnements, je me suis arrêté à la suivante, qui m'a donné les résultats les plus satisfaisants.

§ 61. — J'ai fait une dissolution de sulfate de soude pur, à peu près saturée de sel à son point d'ébullition, je l'ai filtrée dans des fioles que je mettais ensuite sur une lampe jusqu'à ce que les dissolutions fussent bien bouillantes; en les ôtant alors du feu, je les bouchais immédiatement avec de bons bouchons de liége traversés par deux tubes de verre d'environ 30 centimètres de longueur, recourbés à angle droit, et ayant de 5 à 5 $\frac{1}{2}$ millimètres de diamètre intérieur. Chaque fiole contenait de 160 à 200 grammes de dissolution, qui remplissait à peu près les deux tiers de la capacité de sa panse. Lorsqu'elle était bouchée, l'un des tubes s'enfonçait à 10 ou 12 millimètres de profondeur dans la dissolution; l'extrémité inférieure de l'autre tube ne descendait que jusque dans le col de la fiole, ainsi que l'indique la *fig.* 1, *Pl. II.*

Les fioles, ainsi préparées, étaient abandonnées tranquillement à elles-mêmes jusqu'au lendemain. Si la température était supérieure à 12 degrés, ces dissolutions ne déposaient pas de sel; mais, à des températures inférieures à 12 degrés, il se formait, du jour au lendemain, au fond de chaque fiole, un mamelon de sel à 7 HO. Quelquefois j'ajoutais un peu plus d'eau, afin que la dissolution fût moins concentrée, et ne contînt qu'environ 150 à 180 parties de sel ordinaire à 10 HO sur 100 parties d'eau; alors elle ne déposait pas de cristaux à 7 HO, même à la température de + 5° (1). Dix-huit à vingt-quatre heures après leur refroidissement, je soumettais ces dissolutions, tant celles qui avaient un dépôt de sel à 7 HO, que celles qui n'en avaient pas, à l'action de l'air, par le procédé suivant :

J'adaptais la fiole à un grand flacon aspirateur A, de 10 litres de capacité, rempli d'eau, et bien bouché avec un bouchon traversé par un tube de verre *d*, recourbé à angle droit; pour cela, je joignais ce tube *d* au tube *b* de la fiole

(1) Voir ce que j'ai dit à ce sujet dans mon premier Mémoire.

au moyen d'un petit tube en caoutchouc. Le flacon A était muni dans le bas d'un petit robinet en verre; lorsque j'ouvrais un peu ce robinet, l'eau s'écoulait, l'air ambiant entrait par le tube *c* dans la fiole, et passait à travers la dissolution pour se rendre dans le flacon aspirateur. En ne faisant écouler l'eau que goutte à goutte, ou en ouvrant le robinet un peu davantage, je pouvais régler à volonté le passage de l'air dans la dissolution, et former des courants de 70, 80, 100, 150 à 200 bulles par minute, ou des courants plus forts. Je laissais ainsi passer l'air en un courant régulier (et de la même force pendant toute l'opération), jusqu'à ce que la dissolution se prît subitement en masse de sel à 10HO : je fermais alors le robinet.

Je notais le nombre de minutes qu'avait duré le passage de l'air, et je mesurais exactement la quantité d'eau écoulée, ce qui me donnait la quantité d'air qui avait passé dans la dissolution jusqu'au moment où la cristallisation en masse avait eu lieu.

Je mettais ensuite les fioles sur une lampe pour en liquéfier le contenu, après y avoir ajouté quelques gouttes d'eau; et, quand les dissolutions étaient bouillantes, je rebouchais les fioles avec leurs bouchons à deux tubes, pour servir à de nouvelles expériences le lendemain.

§ 62. — J'ai résumé dans le tableau suivant les expériences que j'ai faites de cette manière, avec l'air atmosphérique dans son état naturel, en indiquant pour chacune :

1°. La température à laquelle elle a été faite;

2°. Si la dissolution sur laquelle j'opérais avait un dépôt de sel à 7HO ou pas;

3°. La vitesse du courant, non-seulement par le nombre approximatif de bulles, mais encore par la quantité d'air qui avait passé par minute;

4°. La quantité totale d'air qui a passé dans la dissolution jusqu'au moment où elle s'est prise subitement en masse;

5°. Le temps qu'a duré le passage de l'air.

Tableau N° I.

Expériences faites avec l'air puisé directement dans l'atmosphère.

Numéro de l'expérience.	Désignation de la fiole.	Température.	Sel à 7 HO ou pas.	Nombre de bulles par minute.	Quantité totale d'air passé dans la dissolution	Quantité d'air passé en moyenne par minute.	Durée du passage de l'air (en minutes) jusqu'à la prise en masse de la dissolut.
					litres	litres	h m
1	A	13°,5	Pas.	150	0,76	0,084	0. 9
2	"	12,0	"	80 à 100	0,49	0,044	0.11
3	"	12,5	"	80	0,51	0,038	0.13 ½
4	"	13,0	"	80	0,96	0,04	0.24
5	B	13,5	"	120	0,28	0,062	0. 4 ½
6	"	12,5	"	160	0,19	0,095	0. 2
7	"	11,0	Sel à 7 HO.	150	0,16	0,08	0. 2
8	"	11,0	"	100	0,37	0,046	0. 8
9	"	11,5	"	100	0,58	0,043	0.13 ½
10	"	11,0	"	70 à 80	1,79	0,028	1. 4
11	"	11,0	"	80	0,61	0,034	0.18
12	C	13,5	Pas. Dissolut. plus étendue.	100	1,19	0,045	0.26 ½
13	"	12,5	"	160	1,48	0,092	0.16
14	"	11,0	"	120	0,37	0,061	0. 6
15	"	11,5	"	80	2,41	0,036	1. 6
16	"	12,0	"	100	0,62	0,041	0.15
17	"	11,5	"	100	0,73	0,046	0.16
18	"	12,5	"	160	0,19	0,095	0 2
19	"	13,0	"	70	1,15	0,028	0.41
20	"	14,0	"	150	0,54	0,09	0. 6
21	"	14,5	"	180	0,1	0,1	0. 1
22	"	12,5	"	120	0,32	0,064	0. 5
23	"	15,0	"	120	0,22	0,063	0. 3 ½
24	D	11,0	Sel à 7 HO.	100	0,91	0,045	0.20
25	"	12,5	Pas.	100	0,59	0,044	0.13 ½
26	"	13,0	"	150	0,71	0,089	0. 8
27	"	15,0	"	80	0,39	0,039	0.10
28	"	15,0	"	120	0,86	0,054	0.16
29	"	12,5	"	"	"	"	Immédiatem.
30	"	14,0	"	140	0,13	0,065	0. 2
31	E	14,0	"	140	0,36	0,071	0. 5
32	"	11,0	Sel à 7 HO.	140	0,48	0,064	0. 7 ½
33	F	10,5	"	140	0,25	0,062	0. 4
34	"	10,5	"	150	1,18	0,084	0.14

TABLEAU N° I. [Suite.]

Expériences faites avec l'air puisé directement dans l'atmosphère.

NUMÉRO de l'expérience.	DÉSIGNATION de la fiole.	TEMPÉRATURE.	SEL à 7 HO où pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution	QUANTITÉ d'air passé en moyenne par minute.	DURÉE du passage de l'air (en minutes) jusqu'à la prise en masse de la dissolut.
		o			litre	litre	h m
35	F	10	Sel à 7 HO.	150	0,63	0,079	0. 8
36	"	7,5	"	160	0,22	0,088	0. 2 1/2
37	"	5	"	160	0,23	0,092	0. 2 1/2
38	"	11	"	80	0,88	0,035	0.25
39	"	10	"	200	0,28	0,187	0. 1 1/2
40	"	11	"	150	0,66	0,078	0. 8 1/2
41	"	6	"	150	0,04	0,08	0. 1/2
42	"	7	"	150	0,43	0,072	0. 6
43	"	9	"	150	0,59	0,079	0. 7 1/2
44	"	11	"	150	0,09	0,09	0. 1
45	"	10	"	150	0,06	0,08	0. 1/2
46	"	10	"	120	0,25	0,05	0. 5
47	"	9	"	70 à 80	0,25	0,028	0. 9
48	"	9	"	160	0,21	, 1	0. 2
49	"	10	"	160	1,55	0,1	0.16
50	"	10	"	150	0,8	0,07	0.11 1/2
51	"	10	"	70 à 80	1,11	0,0326	0.34
52	"	10	"	140	0,13	0,065	0. 2
53	"	11	"	140	0,25	0,055	0. 4 1/2
54	"	10	"	70 à 80	3,88	0,031	2. 4
55	"	10	"	150 à 160	1,65	0,087	0.19
56	"	8	"	Cour. tr.-rapide	0,09	1,08	5 secondes.
57	"	6	"	70 à 80	1,62	0,04	0.40
58	G	9	"	100	0,24	0,048	0. 5
59	"	10	"	200	0,09	0,18	0. 1/2
60	"	11	"	80	1,98	0,042	0.47
61	"	10	"	200	0,23	0,153	0. 1 1/2
62	"	10	Pas. Dissolut. plus étendue.	150 à 160	0,16	0,08	2. 0
63	"	11	"	150 à 160	0,45	0,081	0. 5 1/2
64	"	7	"	150 à 160	0,05	0,1	0. 1/2
65	"	7	"	150 à 160	0,58	0,089	0. 6 1/2
66	"	10	"	150 à 160	0,23	0,092	0. 2 1/2
67	"	11	"	150 à 160	0,59	0,091	0 6 1/2
68	"	10	"	150 à 160	0,245	0,098	0. 2 1/2

Tableau N° I. [Suite.]

Expériences faites avec l'air puisé directement dans l'atmosphère.

Numéro de l'expérience.	Désignation de la fiole.	Température.	Sel à 7 HO ou pas.	Nombre de bulles par minute.	Quantité totale d'air passé dans la dissolut.	Quantité d'air passé en moyenne par minute.	Durée du passage de l'air (en minutes) jusqu'à la prise en masse de la dissolut.
					litre	litre	h m
69	G	8°	Pas. Diss. pl. étend.	100	4,18	0,054	1.18 (*)
70	"	10	"	200	3,25	0,162	0.20
71	"	10	"	70 à 80	0,72	0,027	0.27
72	"	10	"	160 à 180	0,06	0,12	0. 1/2
73	"	10	Sel à 7 HO.	150 à 160	0,95	0,095	0.10
74	"	11	Pas.	150 à 160	0,96	0,096	0.10
75	"	10	Sel à 7 HO.	70 à 80	0,085	0,034	0. 2 1/2
76	"	12	Pas.	70 à 80	3,355	0,04	1.24 (**)
77	"	10	Sel à 7 HO.	140	0,45	0,064	0. 7
78	"	8	Pas. Dissolut. plus étendue.	150 à 160	3,56	0,094	0.38
79	"	10	"	150 à 160	2,92	0,085	0.34 1/2
80	"	9	"	150	0,75	0,075	0.10
81	H	11	Sel à 7 HO.	160 à 180	0,43	0,11	0. 4
82	"	5	"	80	0,31	0,04	0. 8
83	"	9	"	200	0,24	0,19	0. 1 1/4
84	"	11	"	80 à 84	0,51	0,0425	0.12
85	I	10	"	150 à 160	1,39	0,087	0.16
86	"	13	Pas.	180	1,05	0,131	0. 8
87	"	10	Sel à 7 HO.	160	0,295	0,098	0. 3
88	"	10	"	160	0,38	0,095	0. 4
89	"	5	"	120	0,03	0,06	0. 1/2
90	"	9	"	200	0,13	0,173	0. 3/4
91	"	10	"	80 à 84	0,98	0,041	0.24
92	"	10	"	200	0,19	0,19	0. 1
93	"	10	Pas. Dissolut. plus étendue.	200	0,18	0,18	0. 1
94	"	9	"	150 à 160	0,12	0,08	0. 1 1/2
95	"	10	"	150 à 160	0,94	0,078	0.12
96	"	6	"	150 à 160	0,2	0,08	0. 2 1/2
97	"	7	"	150 à 160	0,22	0,088	0. 2 1/2
98	"	10	"	150 à 160	0,73	0,091	0. 8

(*) Après 50 minutes de passage de l'air, la dissolution a déposé des cristaux de sel à 7 HO.
(**) Après 20 minutes de passage de l'air, la dissolution a déposé des cristaux de sel à 7 HO.

Tableau N° I. [Suite.]

Expériences faites avec l'air puisé directemeut dans l'atmosphère.

NUMÉRO de l'expérience.	DÉSIGNATION de la fiole.	TEMPÉRATURE.	SEL A 7 HO ou pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution	QUANTITÉ d'air passé en moyenne par minute.	DURÉE du passage de l'air (en minutes) jusqu'à la prise en masse de la dissolut.
		o			litre	litre	h m
99	1	9	Pas. Dissolut. plus étendue.	100	2,57	0,057	0.45
100	"	10	"	180	0,44	0,11	0. 4
101	"	10	"	70 à 80	1,37	0,035	0.39
102	"	10	"	70 à 80	1,52	0,033	0.46
103	"	10	"	160	0,05	0,1	0.½
104	"	12	"	70 à 80	0,76	0,038	0.20
105	"	11	"	70 à 80	1,46	0,034	0.43
106	"	12	"	160	2,35	0,1	0.23 ½
107	"	10	"	80	4,17	0,047	1.28
108	"	11	"	70	0,355	0,0273	0.13
109	"	10	"	150 à 160	1,865	0,089	0.21
110	"	9	Pas.	150 à 160	0,09	0,09	0. 1
111	"	9	"	140	0,245	0,061	0. 4
112	"	10	"	Cour. tr.-rapide	"	"	Instantanément
113	K	10	Sel à 7 HO.	160	0,15	0,1	0. 1 ½
114	"	10	"	150	0,91	0,087	0.10 ½
115	"	7,5	"	150	0,045	0,09	0.½
116	"	5	"	80	0,215	0,041	0. 5
117	L	10	"	100	2,3	0,0613	0.37 ½
118	"	10	"	160 à 180	0,16	0,128	0. 1 ¼
119	"	9	"	180	1,32	0,132	0.10
120	"	8	"	160 à 180	2,36	0,124	0.19
121	"	10	"	150 à 160	0,565	0,094	0. 6
122	"	10	"	70 à 80	1,45	0,0315	0.46
123	"	10	"	140 à 150	0,14	0,07	0. 2
124	"	11	"	70 à 80	0,38	0,03	0.12 ½
125	"	10	"	150 à 160	0,895	0,094	0. 9 ½
126	"	9	"	Cour. tr.-rapide	0,09	0,68	8 secondes.
127	"	8	"	150 à 160	0,085	0,085	0. 1
128	M	10	"	80 à 100	1,1	0,046	0.24
129	"	10	"	70 à 75	0,48	0,0267	0.18
130	"	10	"	160 à 180	3,34	0,1	0.33
131	"	9	"	160	0,85	0,08	0.11
132	"	9	"	70 à 80	0,26	0,029	0. 9

TABLEAU N° I. [Fin.]

Expériences faites avec l'air puisé directement dans l'atmosphère.

NUMÉRO des expériences.	DÉSIGNATION de la fiole.	TEMPÉRATURE.	SEL À 7 HO ou pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution	QUANTITÉ d'air passé en moyenne par minute.	DURÉE du passage de l'air (en minutes) jusqu'à la prise en masse de la dissolut.
					litre	litre	h m
133	M	8°	Sel à 7 HO.	140 à 150	0,46	0,066	0. 7
134	"	6	"	Cour. tr.-rapid.	0,35	1,06	20 secondes.
135	"	6	"	150 à 160	0,335	0,084	0. 4
136	N	10	Pas.	100	2,31	0,055	0.42
137	"	9	"	160	0,79	0,088	0. 9
138	"	9	"	70 à 80	0,83	0,032	0.26
139	"	10	"	160 à 180	0,44	0,11	0. 4
140	"	10	"	160	1,11	0,0925	0.12
141	"	10	"	169	0,29	0,097	0. 3
142	"	10	Sel à 7 HO.	70 à 80	4,38	0,043	1.42
143	"	10	"	160	0,345	0,086	0. 4
144	"	11	"	70 à 80	1,57	0,03	0.53
145	"	11	"	180	0,64	0,128	0. 5
146	"	8	"	160 à 180	2	0,111	0.18
147	"	6	"	Cour. tr.-rapid.	0,47	1,22	23 secondes.
148	"	8	"	Cour. tr.-rapid.	0,3	1,06	17 secondes.

On voit par ces expériences que, lorsque l'air passait lentement et régulièrement à raison de 70 à 80 bulles (environ 3 à 4 centilitres) par minute, ce passage a pu durer assez souvent de vingt-cinq minutes à une heure et même plus; et il a pu passer ainsi de 1 à 4 litres d'air dans la dissolution sursaturée avant que la cristallisation en masse ait eu lieu (expériences n°s 4, 10, 15, 19, 38, 51, 54, 57, 60, 76, 101, 102, 105, 107, 122 et 144). Cependant, même lorsque le courant était aussi lent, les dissolutions se sont souvent prises en masse en moins de temps, et par une bien moindre quantité d'air (expériences n°s 3, 11, 27, 29, 47, 75, 82, 104, 108, 116, 124, 129 et 132).

Lorsque le courant était plus rapide, par exemple de

100, 150, 180 à 200 bulles par minute (de 5 à 18 centilitres d'air), alors les dissolutions se sont prises le plus souvent en masse, en moins de cinq à six minutes, et par l'effet du passage de 3 centilitres à 3 ½ décilitres d'air, comme dans les expériences nos 5, 6, 7, 14, 18, 21, 22, 23, 30, 31, 33, 36, 37, 39, 40, 44, 45, 46, 48, 52, 53, 58, 59, 61, 62, 64, 66, 68, 72, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 96, 97, 100, 103, 110, 111, 113, 115, 116, 118, 123, 127, 135, 139, 141 et 143. Pourtant, dans un certain nombre d'expériences (nos 1, 2, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 24, 25, 28, 34, 40, 49, 50, 55, 73, 74, 85, 106, 109, 120, 128, 131, 140 et 146), même avec des courants de 100, 150 à 200 bulles par minute, l'opération a duré de huit à vingt-cinq minutes, pendant lesquelles des volumes d'air, variant entre 4 décilitres et 2lit,36, ont pu passer à travers la dissolution avant qu'elle se prît en masse. Dans les expériences nos 69, 70, 78, 79, 99, 117, 130 et 136, la durée du passage a même encore été plus longue, et il a passé jusqu'à 3 et 4 litres d'air dans quelques dissolutions avant que la cristallisation en masse ait eu lieu.

Lorsque j'ouvrais totalement le robinet de l'aspirateur, pour produire un courant d'air très-rapide à travers les dissolutions, celles-ci se prenaient toujours en masse presque instantanément, comme on le voit par les expériences nos 56, 112, 126, 134, 147 et 148.

Dans le tableau ci-dessus, je n'ai indiqué que la température de l'air, et non son état hygrométrique au moment de l'expérience ; voici pourquoi : en opérant sur les dissolutions contenues dans un assez grand nombre de fioles, j'y ai fait passer, le même jour, de l'air puisé directement dans l'atmosphère, lorsque cet air était très-humide par suite de pluies continues, et aussi par un très-beau temps, lorsque, à la même température de 10 à 12 degrés, l'air était infiniment plus sec : dans l'un et dans l'autre cas, il y a eu des dissolutions qui se sont prises en masse déjà au bout de une

à deux minutes de passage de l'air, d'autres seulement au bout de dix à quinze minutes et plus. En comparant les résultats d'un grand nombre d'expériences faites avec soin, je n'ai pu constater une différence bien notable dans l'action de l'air, lorsqu'il se trouvait *naturellement* dans des états hygrométriques les plus différents. Si les dissolutions se prennent en masse plus vite les unes que les autres, et par l'effet du contact d'un plus ou moins grand volume d'air, cela vient très-probablement d'une action plus ou moins intense que les parois des fioles exercent sur les dissolutions; action dont j'ai déjà fait mention dans mes deux précédents Mémoires, et à laquelle j'aurai occasion de revenir dans un prochain Mémoire, où je traiterai des dissolutions sursaturées d'alun.

§ 63. — Pour soumettre les dissolutions à l'action de l'air saturé d'humidité, j'adaptais les fioles au flacon aspirateur A, comme ci-dessus, et je joignais de plus leur tube *c* (aussi au moyen d'un tube en caoutchouc) au tube *e* de l'appareil n° 1, ou, au moyen d'un bouchon, au gros tube rempli de ponce mouillée (appareil n° 3). Voir la description de ces appareils à la fin de ce Mémoire.

En ouvrant alors le robinet du flacon aspirateur, l'air traversait d'abord ces appareils n° 1 ou n° 3, où il se saturait d'eau avant de passer dans la dissolution. Le courant était réglé, et l'opération se faisait du reste comme avec l'air puisé directement dans l'atmosphère. J'ai résumé dans le tableau suivant le résultat des expériences faites ainsi :

TABLEAU N° II. — *Expér. faites avec l'air atmosphérique préalablement saturé d'eau, dans les appareils* nos 1 *ou* 3.

NUMÉRO de l'expérience.	DÉSIGNATION de la fiole.	NUMÉRO de l'appareil.	TEMPÉRATURE.	SEL A 7 HO ou pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution.	QUANTITÉ d'air passé en moyenne par minute.	DURÉE DU PASSAGE DE L'AIR et OBSERVATIONS.
						litres	litre	
1	A	1	13°	Pas.	180 à 200	38,1	0,178	Après trois heures trente-quatre minutes, la dissolution s'est prise en masse.
2	B	1	10	Sel à 7 HO.	200	13,1	0,19	Après une heure neuf minutes, la dissolution s'est prise en masse.
3	C	1	14	Pas.	200	58,5	0,187	Après cinq heures treize minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
4	D	1	13	"	200	50,7	0,189	Après quatre heures vingt-huit minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
5	E	1	14	"	200	63,9	0,191	Après cinq heures trente-cinq minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
6	F	1	8	Sel à 7 HO.	200	6,07	0,184	Après trente-trois minutes, la dissolution s'est prise en masse.
7	"	1	9	"	Plus de 200	25,4	0,221	Après une heure cinquante-cinq minutes, la dissolution s'est prise en masse.
8	"	1	8	"	*Id.*	130,0	0,216	Après dix heures deux minutes, la dissolution s'est prise en masse.
9	G	1	10	"	*Id.*	114,2	0,213	Après huit heures cinquante-six minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
	"	3	8	Pas. Dissolution plus étendue.	Courant très-rapide.	4,02	1	Après quatre minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
11	H	1	10	Sel à 7 HO.	Plus de 200	89,8	0,213	Après sept heures dix minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.

TABLEAU N° II [Suite]. — *Expér. faites avec l'air atmosph. préalablement saturé d'eau, dans les appar.* n°s 1 *ou* 3.

NUMÉRO de l'expérience.	DÉSIGNATION de la fiole.	NUMÉRO de l'appareil.	TEMPÉRATURE.	SEL A 7 HO ou pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution.	QUANTITÉ d'air passé en moyenne par minute.	DURÉE DU PASSAGE DE L'AIR et OBSERVATIONS.
						litres	litre	
12	H	1	8°	Sel à 7 HO.	Plus de 200	4,1	0,228	Après dix-huit minutes, la dissolution s'est prise en masse.
13	"	1	8	"	*Id.*	61,6	0,24	Après quatre heures seize minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
14	I	1	8	"	*Id.*	135,0	0,217	Après dix heures vingt-deux minutes, la dissolution s'est prise en masse.
15	"	1	10	Pas. Dissolution plus étendue.	*Id.*	49,5	0,251	Après trois heures dix-sept minutes, la dissolution s'est prise en masse.
16	"	3	10	"	*Id.*	170,0	0,336	Après huit heures vingt-cinq minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
17	K	1	8	Sel à 7 HO.	*Id.*	4,06	0,239	Après dix-sept minutes, la dissolution s'est prise en masse.
18	"	1	7	"	*Id.*	49,08	0,241	Après trois heures vingt-sept minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
19	L	3	9	"	*Id.*	86,8	0,233	Après six heures treize minutes. la dissolution ne s'était pas prise en masse.
20	"	3	6	"	Courant très-rapide.	4,31	1,08	Après quatre minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
21	M	3	8	Pas. Dissolution plus étendue.	180 à 200	49,0	0,163	Après cinq heures, la dissolution ne s'était pas prise en masse.
22	"	3	6	Sel à 7 HO.	Courant très-rapide.	4,36	1,09	Après quatre minutes, la dissolution ne s'était pas prise en masse.

Il me semble presque superflu de dire que dans les expériences ci-dessus j'étais obligé de remplir plusieurs fois l'aspirateur; pour cela, je fermais le robinet quand 5 à 6 litres d'eau étaient écoulés, je sortais ensuite le gros bouchon, et le posais sur le rebord du goulot sans défaire le tube en caoutchouc qui joint les tubes *d* et *b*; puis, au moyen d'un entonnoir, je remplissais le flacon d'eau, et le rebouchais immédiatement. Tout cela n'interrompait l'opération que pendant deux à trois minutes.

En jetant les yeux sur le tableau n° II, on voit tout de suite que l'air, en se saturant d'eau pendant son passage dans les appareils n° 1 ou n° 3, perd, sinon totalement, au moins presque totalement, la propriété de déterminer, par son contact, la cristallisation subite des dissolutions sursaturées de sulfate de soude. En effet, si, exceptionnellement, dans les expériences n°s 6, 12 et 17, le passage de 4 à 6 litres de cet air à travers les dissolutions a suffi pour y déterminer la cristallisation en masse dans les expériences n°s 1, 7, 8, 14 et 15, cette cristallisation n'a eu lieu qu'après que 38, 25, 130, 135, 49 litres d'air y eurent passé. Dans les expériences n°s 3, 4, 5, 9, 11, 13, 16, 18 et 21, la cristallisation en masse n'a même pas eu lieu du tout, en faisant passer l'air assez rapidement pendant quatre, cinq, six à huit heures, et quoique, dans ces diverses expériences, des quantités de 58, 50, 64, 114, 89, 61, 170, 49, 86, 49 litres d'air saturé d'eau eussent passé dans les dissolutions.

Dans les expériences n°s 10, 20, 22, le courant le plus rapide possible (d'au moins 1 litre d'air par minute) a pu passer pendant quatre minutes dans les dissolutions sans les faire cristalliser; tandis qu'un même courant d'air, puisé directement dans l'atmosphère, y détermine toujours presque instantanément la prise en masse.

Le passage de l'air saturé d'eau dans les dissolutions ne les étend pas sensiblement; c'est-à-dire qu'elles n'absorbent

pas une quantité notable d'eau. En pesant les fioles avant et après l'expérience, j'ai trouvé que leur poids n'avait jamais augmenté de plus de $0^{gr},3$ à $0^{gr},8$, après que l'air humide y eut passé pendant trois à six heures. Aussi, dans toutes les expériences ci-dessus citées, où les dissolutions ne s'étaient pas prises en masse en y faisant passer l'air saturé d'humidité, lorsque je détachais les fioles de l'appareil qui fournissait cet air, et que j'y faisais ensuite passer de l'air ordinaire puisé directement dans l'atmosphère, à raison de 150 à 200 bulles par minute, la cristallisation en masse avait lieu au bout de quelques minutes de passage, comme dans les expériences du tableau n° I.

§ 64. — Pour soumettre les dissolutions à l'action de l'air tout à fait sec, j'adaptais les fioles par leur tube *b* au flacon aspirateur, et par leur tube *c*, soit à l'appareil n° 2, dans lequel l'air était desséché par de l'acide sulfurique à 66 degrés, soit au gros tube (appareil n° 4) où il était desséché par de la potasse caustique avant de passer dans la dissolution. Du reste, les opérations étaient faites comme celles déjà décrites.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans les deux tableaux suivants :

TABLEAU N° III.

Expériences faites avec l'air desséché par l'acide sulfurique. (Appar. n° 2.)

NUMÉRO de l'expérience.	DÉSIGNATION de la fiole.	TEMPÉRATURE.	SEL A 7 HO ou pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution.	QUANTITÉ d'air passé en moyenn. par minute.	DURÉE du passage de l'air jusqu'à la prise en masse de la dissolution.	OBSERVATIONS.
					lit	lit	h m	
1	A	13°	Pas.	150 à 160	13,13	0,08	2.44	Après 30 m., la dissol. a déposé des cristaux de sel à 7 HO au fond de la fiole et au bout du tube.
2	"	12	"	Cour. t.-rap.	4,65	0,98	0. 4 ³/₄	
3	"	11	Sel à 7 HO.	150 à 160	19,52	0,0895	3.38	
4	"	11	"	150 à 160	6,36	0,095	1. 7	
5	"	12	Pas. Diss. pl. ét.	150 à 160	11,92	0,089	2.14	
6	B	13	Pas.	160 à 180	2,15	0,1	0.21	
7	"	12	Sel à 7 HO.	180	23,81	0,14	2.50	
8	"	11	"	Cour. rapide	12,31	0,6	0.20 ¹/₂	
9	C	11	"	180	11,42	0,13	1.28	
10	"	13	Pas.	180 à 200	1,31	0,164	0. 8	
11	"	11	Sel à 7 HO.	180 à 200	19,02	0,151	2. 6	
12	"	11	"	180 à 200	6,82	0,17	0.40	
13	"	10	"	180 à 200	8,31	0,173	0.48	
14	D	12	Pas.	180	22,8	0,13	2.56	Après 18 m., la dissol. a déposé des cristaux de sel à 7 HO au fond de la fiole et à l'extrémité du tube.
15	"	13	"	180	24,1	0,133	3. 1	Après 18 min., id.
16	"	14	"	180 à 200	6,21	0,168	0.37	Après 19 min , id.
17	E	13	"	160 à 180	12,8	0,12	1.47	Après 30 min., id.
18	F	11	Sel à 7 HO.	160 à 180	16,75	0,126	2.13	
19	"	10	"	180	13,12	0,138	1.35	
20	"	10	"	200	5,78	0,175	0.33	
21	"	10	"	160	3,29	0,094	0.35	
22	"	10	"	160	7,01	0,091	1.17	
23	G	11	"	200	3,47	0,173	0.20	
24	H	10	"	160 à 180	5,65	0,12	0.47	
25	"	10	"	160 à 180	7,15	0,119	1. 0	
26	"	11	"	160 à 180	9,96	0,117	1.25	
27	I	11	"	200	4,7	0,168	0.28	
28	K	11	"	160	5,68	0,09	1. 3	
29	"	10	"	160	2	0,087	0.23	
30	"	9	"	160	11,24	0,0814	2.18	

Tableau N° IV.

Expér. faites avec l'air desséché par la potasse caustique. (Appareil n° 4.)

Numéro de l'expérience.	Désignation de la fiole.	Température.	Sel à 7HO ou pas.	Nombre de bulles par minute.	Quantité totale d'air passé dans la dissolution.	Quantité d'air passé en moyenn. par minute.	Durée du passage de l'air jusqu'à la prise en masse de la dissolution.	Observations.
		°			lit	lit	h m	
31	F	6	Sel à 7HO.	180	2,81	0,14	0.20	
32	〃	9	〃	200	9,25	0,168	0.55	
33	〃	9	〃	150	0,41	0,082	0. 5	
34	〃	10	〃	150	1,63	0,0815	0.20	
35	〃	9	〃	150	2,84	0,081	0.35	
36	〃	10	〃	150	6,32	0,084	1.15	
37	〃	7	〃	150	2,54	0,0846	0.30	
38	〃	10	〃	150	1,58	0,083	0.19	
39	〃	11	〃	150	10,52	0,086	2. 2	
40	〃	10	〃	150	1,77	0,08	0.22	
41	〃	10	〃	180	3,6	0,133	0.27	
42	〃	11	〃	200	14,87	0,171	1.27	
43	〃	10	〃	160	4,71	0,092	0.51	
44	G	9	〃	200	3,19	0,168	0.19	
45	〃	9	〃	140	7,88	0,068	1.56	
46	〃	9	Pas. Dissol. plus ét.	150	1,19	0,085	0.14	
47	〃	9	〃	150	2,69	0,084	0.32	
48	〃	6	〃	150	5,16	0,086	1. 0	
49	〃	11	〃	150	1,92	0,0835	0.23	
50	〃	10	〃	150	2,62	0,0873	0.30	
51	〃	12	〃	150	1,32	0,0825	0.16	
52	〃	11	〃	150	5,36	0,0851	1. 3	
53	〃	9	〃	200	12,00	0,166	1.12	Après 16 min., la dissol. a déposé du sel à 7HO.
54	〃	11	〃	200	12,21	0,172	1.11	Après 10 min., id.
55	〃	10	〃	200	7,77	0,199	0.39	Après 16 min., id.
56	〃	11	〃	200	6,79	0,151	0.45	Après 20 min., id.
57	〃	6	Sel à 7HO.	160	21,29	0,108	3.17	
58	H	10	〃	180	2,96	0,134	0.22	
59	〃	6	〃	180	5,18	0,133	0.39	
60	I	11	〃	180	3,65	0,14	0.26	
61	〃	10	〃	180	5,72	0,136	0.42	
62	〃	9	〃	180	5,55	0,139	0.40	

TABLEAU N° IV. [Suite.]

Expér. faites avec l'air desséché par la potasse caustique. (Appareil n° 4.)

NUMÉRO de l'expérience.	DÉSIGNATION de la fiole.	TEMPÉRATURE.	SEL A 7 HO ou pas.	NOMBRE de bulles par minute.	QUANTITÉ totale d'air passé dans la dissolution.	QUANTITÉ d'air passé en moyenn. par minute.	DURÉE du passage de l'air jusqu'à la prise en masse de la dissolution.	OBSERVATIONS.
		°			lit	lit	h m	
63	I	9	Pas. Diss. pl. ét.	150	11,82	0,082	2.24	
64	"	9	"	150	3,43	0,0836	0.41	
65	"	6	"	150	1,65	0,0825	0.20	
66	"	10	"	150	3,75	0,0833	0.45	
67	"	10	"	150	6,07	0,082	1.14	
68	"	12,5	"	160	18,38	0,091	3.22	
69	"	10	"	180	7,15	0,132	0.54	
70	"	10	"	180 à 200	6,49	0,151	0.44	Après 39 min., dépôt de sel grenu à 7 HO en petite quantité.
71	"	9	"	160	29,15	0,111	4.21	Après 36 min., id
72	K	5	Sel à 7 HO.	200	1,82	0,165	0.11	
73	L	10	Sel à 7 HO.	160	16,08	0,106	2.32	
74	"	10	"	180 à 200	6,92	0,161	0.43	
75	"	11	"	180 à 200	19,64	0,157	2. 5	
76	M	10	Pas.	150	0,71	0,07	0.11	
77	"	12	"	180 à 200	11,15	0,174	1.26	Après 45 minutes, dépôt de sel grenu à 7 HO.
78	"	11	Sel à 7 HO.	180 à 200	2,86	0,179	0.16	
79	"	11	"	150	16,52	0,087	3.10	
80	N	11	"	180	1,09	0,136	0.14	
81	"	10	"	200	1,21	0,173	0. 7	
82	"	10	"	180 à 200	9,04	0,156	0.58	
83	"	6	"	180	2,51	0,132	0.19	

En comparant les résultats des expériences relatées dans les tableaux n° III et n° IV avec ceux des expériences du tableau n° I, on voit que l'air qui a été préalablement desséché par l'acide sulfurique ou par la potasse caustique, loin d'avoir la propriété de déterminer plus promptement la cristallisation en masse des dissolutions sursaturées de sulfate de soude, la possède, au contraire, à un degré beaucoup

moindre que l'air atmosphérique dans son état ordinaire. A la vérité, dans les expériences faites avec l'air préalablement desséché, comme dans celles faites avec l'air atmosphérique dans son état naturel, il y a eu des dissolutions qui se sont prises en masse bien plus vite que d'autres, et par l'effet du passage d'un bien moindre volume d'air; mais en comparant dans les deux séries d'expériences les minima avec les minima, et les maxima avec les maxima de durée du passage et de volume d'air passé, la différence est frappante. Ainsi, avec des courants de 150 à 200 bulles ($0^{lit},07$ à $0^{lit},19$) d'air par minute, en opérant avec l'air puisé directement dans l'atmosphère, la durée du passage n'a généralement été que de peu de minutes, et quelques décilitres d'air ont suffi pour faire prendre les dissolutions en masse; rarement la quantité d'air nécessaire pour produire cet effet s'est élevée à 1 ou 2 litres, jamais à plus de $4^{lit},38$. En opérant dans les mêmes circonstances avec l'air préalablement desséché, la durée dupassage a été en général beaucoup plus longue; et si, dans quelques expériences, 1, 2 à 3 litres d'air sec ont suffi pour déterminer la cristallisation en masse, dans la plupart des autres il a fallu en faire passer 4, 6, 9, 12, et, dans quelques expériences, plus de 20 litres pour produire cet effet.

L'air sec, en passant dans les dissolutions, leur enlève bien une très-petite quantité d'eau, comme le pensent avec raison M. Goskynski et M. Selmi : aussi se forme-t-il toujours, lorsque le passage a duré quelque temps, une croûte saline dans l'intérieur de l'extrémité du tube plongeant dans la dissolution. La légère couche de liqueur qui adhère aux parois intérieures de ce tube se concentre par l'effet du passage de l'air sec, et y dépose cette croûte saline; mais ce sel déposé n'est pas du sel ordinaire à 10HO, il ne détermine pas, par son contact, la cristallisation en masse de la dissolution, c'est du sel à 7HO. En effet, lorsque, comme c'est le cas dans les expériences n°s 1, 14, 15, 16, 17, 53,

54, 55, 56, 70, 71 et 77 des tableaux n°s III et IV, la dissolution n'a pas déjà déposé spontanément une cristallisation de sel à 7HO au fond de la fiole, à la température ordinaire à laquelle elle était exposée depuis la veille; mais si cependant elle retient en solution une plus grande quantité de ce sel qu'elle ne pourrait en dissoudre à cette même température (1), dès que la petite croûte saline se forme dans le tube de dégagement, la dissolution sursaturée dépose immédiatement des cristaux de sel à 7HO au fond de la fiole et à l'extrémité du tube, qui alors, très-souvent, s'obstrue totalement (2).

Lorsque, au contraire, les dissolutions avaient déjà déposé spontanément une cristallisation de sel à 7 HO au fond des fioles avant que l'on y fît passer l'air desséché (comme c'était le cas dans la plupart des autres expériences), la croûte saline se formait aussi dans le tube de dégagement, mais elle n'exerçait aucune action sur la liqueur non sursaturée de sel à 7HO avec laquelle elle était en contact; et le passage de l'air sec continuait à se faire jusqu'à ce que, plus tard, la dissolution se prît en masse de sel à 10HO. Cependant, si ce passage durait longtemps, la croûte saline

---

(1) Dans mon premier Mémoire, § 17, j'ai constaté que ces dissolutions ne déposent des cristaux à 7HO qu'à une température inférieure de 7 à 8 degrés à celle qui limite leur point de saturation, en les envisageant comme de simples dissolutions du sel à 7 HO dans l'eau : elles se trouvent donc toujours à l'état de sursaturation avant de commencer à déposer des cristaux de ce sel.

(2) Dans plusieurs de ces expériences, pour pouvoir continuer à faire passer l'air sec, j'ai été obligé de détacher la fiole de l'appareil, et de chercher à dégager l'extrémité du tube des cristaux de sel à 7 HO qui en bouchaient l'orifice, soit par une forte insufflation d'air avec la bouche, soit en enfonçant le tube jusqu'au fond de la fiole en le faisant tourner un peu à droite et à gauche, et le remontant ensuite à sa place, lorsque le sel était détaché.

Il est bon de faire observer ici que, lorsque le sel à 7 HO cristallise spontanément du jour au lendemain, c'est au fond de la fiole qu'il se dépose, et jamais contre le tube qui plonge dans la dissolution : celui-ci reste toujours parfaitement libre.

finissait aussi quelquefois par boucher presque totalement l'orifice du tube.

D'après les faits que j'ai observés et décrits dans mon premier Mémoire, le sulfate de soude contenu dans ces dissolutions sursaturées, renfermées en vases clos, ne s'y trouve pas dans son état ordinaire où il cristallise avec 10 équivalents d'eau; ses molécules y sont douées de propriétés particulières, persistantes, en vertu desquelles elles se groupent dans un autre ordre en prenant l'état solide, et donnent naissance à des cristaux d'une autre forme qui ne contiennent que 7 équivalents d'eau de cristallisation. Quand l'air sec n'agit sur ces dissolutions qu'en leur soustrayant de l'eau, qu'en les concentrant, c'est toujours ce sel à 7HO qu'elles déposent. Pour qu'elles se prennent en masse de sel ordinaire à 10HO (beaucoup moins soluble que celui à 7HO), il faut que la force mystérieuse, inconnue, qui maintient les molécules salines dans l'état anormal dont j'ai parlé, soit neutralisée ou détruite. Nous possédons trop peu de notions précises sur la constitution des molécules des corps, sur leurs propriétés intimes, sur les forces en vertu desquelles elles réagissent les unes sur les autres, pour pouvoir expliquer comment, et en vertu de quelle force, l'air atmosphérique, par son simple contact, peut produire cet effet; mais il est évident, d'après les expériences ci-dessus relatées, que ce n'est pas en soustrayant uniquement de l'eau aux dissolutions sursaturées, comme le pensent M. Goskynski et M. Selmi.

§ 65. — Quoique les résultats de toutes ces expériences fussent très-favorables à l'opinion que j'avais émise, je n'en étais cependant pas satisfait, car ils présentent une anomalie qui frappe au premier abord, et que je ne pouvais m'expliquer. En effet, on ne voit pas comment il peut se faire que l'air atmosphérique perde, en partie ou presque totalement, la propriété de déterminer la cristallisation subite des dissolutions, quand on le dessèche ou quand on le sature d'eau,

artificiellement, tandis que, dans son état naturel, il conserve cette propriété à peu près toujours au même degré d'intensité, aussi bien lorsqu'il est sec par suite de beau temps, que lorsqu'il est dans un état d'humidité extrême par suite de pluies continuelles. Les expériences suivantes m'ont mis à même de pouvoir me rendre compte de cette anomalie.

J'ai pris trois flacons de 1 litre, propres et parfaitement secs; je les ai bouchés et mis en communication l'un avec l'autre au moyen de tubes de verre également bien secs (voir appareil n° 5). J'ai adapté les fioles contenant les dissolutions sursaturées par leur tube *b* au flacon aspirateur, et j'ai joint (au moyen d'un tube de caoutchouc) le tube *c* au tube *e* de cet appareil n° 5. En ouvrant le robinet de l'aspirateur pour faire écouler l'eau, l'air atmosphérique, au lieu d'entrer directement dans les fioles par leur tube *c*, était d'abord obligé de passer par tous les flacons et tubes de l'appareil n° 5 avant d'arriver jusqu'à la dissolution. Comme il n'y avait ni humidité, ni aucun autre corps étranger dans cet appareil, l'air ne pouvait subir aucun changement notable dans son état hygrométrique en le traversant.

J'ai résumé dans le tableau suivant n° V, les expériences que j'ai faites au moyen de cet appareil, en opérant du reste comme j'ai dit § 61. Pour avoir des résultats comparables, j'opérais toujours simultanément avec deux aspirateurs : avec l'un, je faisais passer dans les dissolutions de l'air puisé directement dans l'atmosphère (ces expériences se trouvent parmi celles du tableau n° I); avec l'autre, les expériences que je vais rapporter.

Tableau N° V.

Numéro de l'expérience.	Désignation de la fiole.	Température.	Sel à 7 HO ou pas.	Nombre de bulles par minute.	Quantité totale d'air passé dans la dissolution.	Quantité d'air passé en moyenne par minute.	Durée du passage de l'air jusqu'à la prise en masse de la dissolution.	Observations.
		°			lit	lit	h m	
1	A	14	Pas.	150	4,54	0,0757	1. 0	
2	"	14	Pas.	160 à 180	3,22	0,115	0.28	
3	"	13	Pas.	180 à 200	3,11	0,173	0.18	
4	B	11,5	Sel à 7 HO.	150	4,02	0,0804	0.50	
5	"	11	"	140	0,55	0,061	0. 9	
6	"	11	"	160 à 180	17,72	0,115	2.34	
7	C	13,5	Pas.	100	13,15	0,0504	4.21	
8	"	11	Sel à 7 HO.	180	3,96	0,137	0.29	
9	"	13,5	Pas.	160	14,12	0,0948	2.29	
10	"	14	"	160	7,38	0,0934	1.19	
11	"	10,5	Sel à 7 HO.	160 à 180	8,65	0,12	1.12	
12	D	13	Pas.	140	9,79	0,069	2.22	
13	"	14	Pas. Dissolut. plus étendue.	180	2,81	0,14	0.20	
14	"	14	"	160 à 180	4,76	0,119	0.40	
15	"	12	"	160 à 180	3,42	0,118	0.29	Après 30 minutes, la dissolut. a déposé du sel grenu à 7 HO.
16	F	10	Sel à 7 HO.	160 à 180	6,28	0,121	0.52	
17	"	6	"	200	2,86	0,179	0.16	
18	"	8	"	200	5,74	0,169	0.34	
19	"	6	"	160 à 180	12,37	0,13	1.35	
20	G	8	"	160 à 180	5,28	0,126	0.42	
21	"	7	"	180	5,95	0,135	0.44	
22	"	9	"	180	13,84	0,132	1.45	
23	"	11	"	180	5,83	0,135	0.43	
24	"	11	Pas. Dis. pl. ét.	180	5,31	0,13	0.41	
25	"	9	"	150	6,56	0,082	1.20	
26	H	10	Sel à 7 HO.	160	6,21	0,0941	1.06	
27	"	10	"	160	7,45	0,09	1.23	
28	"	6	"	180	1,97	0,131	0.15	
29	"	8	"	180	7,44	0,133	0.56	Après 65 minutes, la dissolut. a déposé des cristaux de sel à 7 HO.
30	I	10		160	2,39	0,092	0.26	
31	"	11	"	180	6,83	0,134	0 51	
32	"	6	"	180	11,14	0,131	1.25	Après 37 m., id.
33	"	10	"	180	2,95	0,134	0.22	
34	"	11	"	180 à 200	4,07	0,145	0.28	
35	K	13	Pas.	180	5,26	0,135	0.39	
36	L	11	Sel à 7 HO.	180 à 200	5,00	0,161	0.31	
37	"	10	"	160 à 180	3,71	0,112	0 33	
38	M	10	"	150	1,04	0,0875	0.16	
39	"	6	"	150	6,82	0,08	1.25	
40	N	6	"	160	9,18	0,094	1.38	

Ici aussi la durée du passage et la quantité d'air nécessaire pour faire prendre les dissolutions en masse, ont beaucoup varié d'une expérience à l'autre; mais en comparant les résultats consignés dans ce tableau n° V avec ceux consignés dans le tableau n° I, on voit immédiatement qu'en général il a fallu faire passer l'air beaucoup plus longtemps et en plus grande quantité dans les dissolutions pour y déterminer la cristallisation subite du sel à 10 HO, lorsqu'il parcourait d'abord l'appareil n° 5 avant d'arriver à la dissolution, que lorsqu'il y arrivait en passant simplement par le petit tube *c* des fioles. L'air atmosphérique, tout en conservant son état hygrométrique naturel, quel qu'il fût, a donc toujours perdu une partie notable de son pouvoir catalytique, en passant par les tubes et flacons vides de l'appareil. Est-ce en s'électrisant par son frottement contre les parois intérieures de ces tubes et flacons? Quoi qu'il en soit, le fait est bien constaté. D'après cela, il est bien certain aussi que c'est par une cause semblable que l'air a perdu en partie ou presque totalement son pouvoir catalytique en passant dans les appareils n°s 1, 2, 3 et 4, et non pas simplement parce qu'il s'y est desséché ou saturé d'eau. Son frottement contre les parois des appareils, contre la potasse ou l'acide sulfurique, et surtout contre l'eau, paraît être la principale cause de cette perte.

Description des appareils. (Voyez *Pl. II.*)

Appareil n° I. — Trois flacons B, C, D, de 1 litre de capacité, au fond de chacun desquels il y a de l'eau jusqu'à une hauteur de 3 à 4 centimètres; ces trois flacons, munis de bons bouchons, sont mis en communication l'un avec l'autre et avec la fiole E au moyen des tubes *f*, *g*, *h*, dont l'une des extrémités descend jusqu'à la surface de l'eau. La fiole E est remplie aux deux tiers d'eau, et un tube droit *i*, adapté à son bouchon, plonge à environ 1 centimètre de profondeur dans cette eau. Lorsque la fiole *x*, qui contient la dissolution sursaturée, a été adaptée à l'appareil et à l'aspirateur A, au moyen de petits tubes de caoutchouc, et qu'on ouvre le robinet, l'air ambiant entre par le tube *i* dans la fiole E, et passe successivement dans les flacons D, C, B, où il se sature de vapeur d'eau avant de passer par le tube *e* dans la fiole *x*.

Appareil n° II. — En tout pareil à celui du n° I; seulement, au lieu d'eau,

il y a dans les flacons B, C, D, et dans la fiole E, de l'acide sulfurique à 66 degrés, lequel dessèche l'air qui y passe pour se rendre dans la fiole *x*.

Appareil n° III. — Gros tube de verre T, de 11 décimètres de longueur et 18 millimètres de diamètre intérieur, rempli de petits fragments de pierre ponce que j'ai fait bouillir dans l'eau pour les en bien imbiber, et que j'ai mis tout mouillés dans le tube après les avoir laissé refroidir dans l'eau. Ce tube T est joint d'un côté à la fiole *x* par un bon bouchon, et fermé à l'autre bout par un bouchon traversé par un petit tube *d*, par où entre l'air. Cet air, en circulant à l'entour des fragments de ponce mouillée, se sature d'eau avant d'arriver dans la fiole *x*.

Appareil n° IV. — Même tube que n° III, mais parfaitement sec et rempli de petits fragments de potasse caustique à la chaux fondue. L'air, en entrant par le tube *d*, se dessèche complétement avant d'arriver dans la fiole *x*.

Appareil n° V. — Trois flacons B, C, D, vides et secs, mis en communication l'un avec l'autre au moyen des tubes *f* et *g*, de 1 mètre de longueur, et dont l'une des extrémités plonge jusqu'au fond des flacons, à travers lesquels l'air ambiant, entrant par le tube *h*, passe pour se rendre par le tube *e* dans la fiole *x*.

NOTE ADDITIONNELLE AU 3e MÉMOIRE SUR LA SURSATURATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. H. LOEWEL.

Présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 9 août 1852.

M. Chevreul a communiqué à l'Académie les résumés de deux Notes que M. H. Lœwel lui a adressées de Munster (Haut-Rhin), à la date du 15 et du 25 juin 1852.

M. H. Lœwel avait observé déjà dans les Mémoires qu'il a communiqués à l'Académie :

1°. Que l'air atmosphérique, dans l'*état naturel* où il se trouve par un temps pluvieux et par un temps extrêmement sec, a la même aptitude pour déterminer la cristallisation d'une solution sursaturée de sulfate de soude.

Quand l'air jouit de cette aptitude, M. Lœwel dit qu'il est *dynamique*. Il est *adynamique* quand il l'a perdue.

2°. Que les cristaux de sulfate de soude ainsi produits renferment 10 atomes d'eau, tandis que, lorsqu'ils l'ont été en faisant passer de l'air *séché artificiellement* et adynamique dans une solution sursaturée, ils ne renferment que 7 atomes d'eau, et que ceux-ci n'ont pas, comme les premiers, la propriété de déterminer instantanément la cristallisation d'une solution sursaturée dans laquelle on les plonge;

3°. Que si l'air naturel perd la propriété dynamique lorsqu'on

le sature de vapeur d'eau ou qu'on l'en prive absolument, en le faisant passer dans des tubes humides ou remplis de corps dessiccatifs, cela tient au frottement qu'il éprouve contre les surfaces au contact desquelles il est exposé.

Il a conclu de ses expériences que ce n'est point en concentrant par évaporation les solutions salines sursaturées, que l'air en détermine la cristallisation, ainsi que l'ont prétendu M. Goskinski et M. Selmi.

M. H. Lœwel ajoute de nouveaux faits à l'appui de cette conclusion.

1°. Si, dans un premier tube, on sature l'air de vapeur d'eau, et que dans un second tube, on l'en dépouille absolument, l'air est devenu adynamique;

2°. Il n'est point devenu adynamique en s'échauffant par la chaleur développée dans sa dessiccation par la potasse caustique;

3°. L'air devient adynamique en passant dans un tube de $0^m,4$ à $0^m,5$ de longueur sur $0^m,015$ à $0^m,018$ de diamètre, rempli de coton : expérience bien propre à démontrer que c'est par le frottement que l'air perd sa propriété dynamique;

4°. Que cet air arrive dans la solution, raréfié ou plus condensé qu'il ne l'est dans l'atmosphère, ou enfin également condensé; la cristallisation ne s'opérera pas dans ces trois cas.

MÉMOIRE SUR LA VITESSE DE LA LUMIÈRE;

PAR M. ARAGO (1).

La détermination de la vitesse prodigieuse avec laquelle se meut la lumière dans l'espace est, sans contredit, un des plus beaux résultats de l'astronomie moderne. Les anciens

(1) A peine revenu d'Afrique, en 1809, je me livrai fort jeune encore, j'avais vingt-trois ans, à diverses expériences relatives à l'influence de la vitesse de la lumière sur la réfraction. Le résultat de mon travail fut communiqué à la première Classe de l'Institut, le 10 décembre 1810. Ce résultat, quoique très-différent de celui auquel je m'étais attendu, excita quelque intérêt. M. Laplace me fit l'honneur de le mentionner dans une des éditions de l'*Exposition du Système du monde.* Notre illustre doyen, M. Biot, voulut bien aussi le citer dans la seconde édition de son *Traité élémentaire d'Astronomie physique.* Je crus dès lors que je pouvais me dispenser de publier mon Mémoire.

Depuis cette époque, ce travail étant devenu le point de départ des recherches expérimentales et théoriques qui ont été faites ou projetées dans divers pays, sur l'état dans lequel se trouve l'éther dans les corps solides, j'ai

croyaient cette vitesse infinie; et leur manière de voir n'était pas, à cet égard, comme sur tant d'autres questions de physique, une simple opinion dénuée de preuves; car Aristote, en la rapportant, cite à son appui la transmission instantanée de la lumière du jour. Cette opinion fut ensuite combattue par Alhazen, dans son Traité d'optique, mais seulement par des raisonnements métaphysiques auxquels Porta, son commentateur, qui admettait ce qu'il appelle l'immatérialité de la lumière, opposa aussi de très-mauvais arguments. Galilée paraît être le premier, parmi les modernes, qui ait cherché à déterminer cette vitesse par expérience. Dans le premier des dialogues *delle Scienze Nuove*, il fait énoncer par *Salviati*, un des trois interlocuteurs, les épreuves très-ingénieuses qu'il avait employées, et qu'il croyait propres à résoudre la question. Deux observateurs, avec deux lumières, avaient été placés à près d'un mille de distance: l'un d'eux, à un instant quelconque, éteignait sa lumière; le second couvrait la sienne aussitôt qu'il ne voyait plus l'autre; mais, comme le premier observateur voyait disparaître la seconde lumière au même moment où il cachait la sienne, Galilée en conclut que la lumière se transmet dans un instant indivisible à une distance double de celle qui séparait les deux observateurs. Des expériences analogues que firent les Membres de l'Académie *del Cimento*, mais pour des distances trois fois plus considérables, conduisirent à un résultat identique.

Ces épreuves semblent, au premier aspect, bien mesquines, lorsqu'on songe à la grandeur de leur objet; mais on les juge avec moins de sévérité, quand on se rappelle

---

été invité, à diverses reprises, à le publier; mais le Mémoire s'étant égaré, je ne pouvais pas déférer à ce vœu. Il y a peu de jours qu'en rangeant mes papiers par ordre de matière, on y a retrouvé le Mémoire original de 1810. Je me suis rappelé alors le désir exprimé par les physiciens, et j'ai demandé à l'Académie la permission de faire paraître mon Mémoire dans le *Compte rendu*, quoiqu'il date de quarante-deux ans. Je le reproduis ici, malgré toutes ses imperfections, sans y changer un seul mot.

qu'à peu près à la même époque, des hommes, tels que lord Bacon, dont le mérite est si généralement apprécié, croyaient que la vitesse de la lumière pouvait, comme celle du son, être sensiblement altérée par la force et la direction du vent.

Descartes, dont le système sur la lumière a tant d'analogie avec celui qu'on désigne par le nom de *système des ondulations*, croyait que la lumière se transmet instantanément à toute distance; il appuie d'ailleurs cette opinion d'une preuve tirée de l'observation des éclipses de Lune. Il faut convenir que son raisonnement, très-ingénieux, prouve, sinon que la vitesse de la lumière est infinie, du moins qu'elle est plus considérable que toutes celles qu'on pouvait se flatter de déterminer par des expériences directes faites sur la Terre à la manière de Galilée.

Les fréquentes éclipses du premier satellite de Jupiter, dont la découverte suivit de près celle des lunettes, fournirent à Roëmer la première démonstration qu'on ait eue du mouvement successif de la lumière. La connaissance encore très-imparfaite des mouvements des autres satellites, la difficulté d'observer exactement leurs éclipses, et quelques inégalités inconnues qui, en se combinant avec celle qui dépendait du mouvement de la lumière, en masquaient les effets, les rendaient moins saillants, et empêchaient, par conséquent, de la reconnaître, firent quelque temps rejeter la découverte de Roëmer; elle ne fut même généralement admise que lorsque Bradley eut montré que ce mouvement annuel, auquel toutes les étoiles sont assujetties, et qu'on nomme l'*aberration*, dépend de l'effet combiné du mouvement de la lumière avec celui de l'observateur. La vitesse qu'on avait déduite de ce dernier phénomène différait un peu de celle qu'on obtenait par les éclipses du premier satellite; mais la perfection à laquelle on a porté les Tables, par les travaux de M. Laplace, a permis de revenir sur ces premiers calculs; la constante de l'aberration que M. De-

lambre a trouvée par la discussion d'un très-grand nombre d'éclipses de satellites, est absolument la même que celle que Bradley avait déduite de ses observations.

La première conséquence qu'on puisse tirer de cet accord remarquable, est que la lumière se meut uniformément, ou du moins sans aucune variation *sensible*, dans tout l'espace compris par l'orbe de la Terre; l'excentricité de l'orbe de Jupiter permet d'étendre ce résultat à l'immense intervalle qu'il embrasse. Il est d'ailleurs assez naturel de supposer que les étoiles de diverses grandeurs sont inégalement éloignées; et, comme leurs aberrations absolues, déduites des observations directes, sont sensiblement les mêmes, Bradley en avait conclu que le mouvement de la lumière est uniforme à toutes les distances, et que l'aberration de tous les corps célestes peut se calculer avec la même constante. Quelques astronomes n'avaient cependant pas adopté ce résultat; ils soupçonnaient que les étoiles de diverses grandeurs peuvent émettre les rayons avec différentes vitesses, et il faut convenir que cette idée, surtout dans le système de l'émission, était à la fois naturelle et probable. L'observation directe de l'aberration était peu propre à résoudre cette question d'une manière décisive, puisqu'une différence dans la vitesse de la lumière, égale à $\frac{1}{20}$ de la vitesse totale, ne doit produire dans l'aberration qu'une différence de 1″, précision qu'on ne peut se flatter de surpasser, même à l'aide des meilleurs instruments; mais, si l'on se rappelle que la déviation qu'éprouvent les rayons lumineux, en pénétrant obliquement dans les corps diaphanes, est une fonction déterminée de leur vitesse primitive, on verra que l'observation de la déviation totale, à laquelle ils sont assujettis en traversant un prisme, fournit une mesure naturelle de leurs vitesses. Cette méthode est d'ailleurs très-propre à rendre sensibles de légères inégalités; car, comme il est facile de le démontrer, une différence de vitesses égale à $\frac{1}{20}$ produit dans les déviations une différence de 2′, en supposant même qu'on n'emploie qu'un prisme dont l'angle

ne surpasse pas 45′. Telle est aussi la marche que j'avais suivie dans les expériences dont j'eus l'honneur de communiquer les résultats à la Classe, il y a maintenant plus de quatre ans; les rayons lumineux provenant de diverses étoiles, du Soleil, de la Lune, des planètes et des lumières terrestres, avaient subi la même déviation; les plus grandes discordances s'étaient élevées à 5″, et ce nombre, qui est la somme des erreurs d'observation et de déclinaison, ne correspond d'ailleurs qu'à $\frac{1}{480}$ de changement dans la vitesse et à $\frac{1}{24}$ de seconde sur l'aberration; j'avais conclu de ces résultats que la lumière se meut avec la même vitesse, quels que soient les corps dont elle émane, ou que du moins, s'il existe quelques différences, elles ne peuvent, en aucune manière, altérer l'exactitude des observations astronomiques.

Depuis la lecture de mon Mémoire, M. Calendreli a publié, dans ses Opuscules astronomiques, imprimés à Rome, quelques expériences faites par cette méthode, et qui l'ont conduit aux mêmes conclusions, excepté dans ce qui a rapport à la lumière solaire, à laquelle il assigne une réfraction particulière; mais je me suis assuré que ce dernier résultat, dont on ne saurait admettre l'exactitude, tient à ce que, dans l'observation des étoiles, l'astronome romain visait au centre de la lumière jaune, tandis que pour le Soleil, dont il était forcé d'observer le bord, il pointait, au contraire, à une des couleurs extrêmes du spectre : il me suffirait d'ailleurs, pour justifier, indépendamment de ces considérations, le résultat auquel j'étais parvenu, de remarquer que M. Calendreli trouve, ainsi que moi, que les taches de la Lune, que nous n'apercevons que par la lumière du Soleil réfléchie, sont précisément déviées de la même quantité que les étoiles.

On voit, au reste, que la certitude des conclusions qu'on tire à l'égard de la vitesse de la lumière, des observations faites à l'aide des prismes, repose sur celle de la supposition qu'une inégalité de vitesse produit une inégalité de dévia-

tion, ce qui résulte immédiatement de l'explication que Newton donne de la réfraction; les expériences que j'ai citées, m'avaient fait entrevoir la possibilité de démontrer ce principe, mais les travaux relatifs à la méridienne me firent abandonner cette recherche, que j'ai reprise depuis mon retour, et dont je vais aujourd'hui communiquer les résultats à la Classe.

Mes expériences étaient à peu près achevées, lorsque la lecture d'un des beaux Mémoires que le Dr Young a inséré dans les *Transactions philosophiques*, m'apprit que M. Robisson, professeur de physique à Édimburgh, avait considéré théoriquement cette question de la vitesse de la lumière; j'ai, depuis, trouvé, dans divers ouvrages, qu'elle avait été examinée sous différents points de vue par Boscowich, Michell, Wilson et Blair.

Avant de parler de mes observations, je crois devoir indiquer les projets qu'avaient publiés à cet égard les physiciens que je viens de citer.

L'idée de chercher à s'assurer, par des expériences directes, de l'accroissement de vitesse qu'acquièrent les rayons lumineux en passant d'un milieu rare dans un milieu dense, a dû naturellement se présenter à un très-grand nombre de personnes; mais Boscowich est, à ma connaissance, le premier qui ait publié à cet égard un projet d'expériences raisonné. Ce physicien avait cru qu'en observant les étoiles à travers une lunette remplie d'eau, on devait trouver, à cause de l'augmentation de vitesse qu'acquièrent les rayons en pénétrant dans ce liquide, une aberration différente de celle qu'on observe lorsque l'espace qui sépare l'objectif de l'oculaire est rempli d'air. Cette même circonstance devait apporter des changements très-sensibles dans la position des objets terrestres, qui auraient été ainsi assujettis à une aberration diurne. Il trouvait, par exemple, qu'une mire située au sud, au solstice d'hiver, aurait décrit, en vingt-quatre heures, un cercle d'un rayon $= 5''$, et dont le centre correspondrait à la position moyenne de l'objet;

mais le raisonnement de Boscowich est défectueux, en ce qu'il a oublié de tenir compte de la réfraction, et, par conséquent, du changement de direction que doivent éprouver les rayons en pénétrant obliquement du verre dans le liquide. Aussi M. Wilson, professeur d'astronomie à Glasgow, qui a publié, dans les *Transactions philosophiques* pour l'année 1782, un Mémoire où il propose également la lunette remplie d'eau, comme un moyen de s'assurer de la théorie newtonienne, arrive-t-il à des conclusions totalement opposées à celles de Boscowich; car il a prouvé que l'aberration dans une semblable lunette ne sera égale à celle qu'on trouve avec un instrument ordinaire, que dans le cas où les vitesses des rayons dans les milieux rares et diaphanes sont entre elles dans le rapport assigné par Newton. On peut d'ailleurs remarquer que la nécessité d'appliquer de forts grossissements aux instruments qui sont destinés à découvrir de petites quantités, rendait la lunette de Boscowich inutile, puisque la lumière d'une étoile serait, sinon totalement éteinte, du moins considérablement affaiblie, lorsqu'elle aurait traversé une épaisseur de liquide de 3 ou 4 pieds.

La difficulté que présente, sous le rapport qui nous occupe, la vérification de la théorie newtonienne, résulte de ce principe qui en est une conséquence, savoir : que la vitesse de la lumière, dans un milieu diaphane quelconque, doit être la même, quels que soient la nature et le nombre de milieux qu'elle a précédemment traversés. On peut cependant remarquer que, lorsque les corps réfringents sont en mouvement, la réfraction qu'éprouve un rayon ne doit plus se calculer avec sa vitesse absolue, mais bien avec cette même vitesse, augmentée ou diminuée de celle du corps, c'est-à-dire avec la vitesse relative du rayon; les mouvements que nous pouvons imprimer aux corps sur la Terre, étant beaucoup trop petits pour influer sensiblement sur la réfraction de la lumière, il faut chercher dans les mouvements beaucoup plus rapides des planètes, des circonstances

plus propres à rendre sensibles ces inégalités de réfraction. Wilson, que nous avons déjà cité, avait proposé d'employer ce mode d'expériences à la recherche du mouvement de translation du système solaire. Le D[r] Blair, à qui l'on doit un travail très-intéressant sur la force dispersive des liquides, croyait que l'observation devait rendre sensible l'inégalité de vitesse avec laquelle sont réfléchis les rayons lumineux qui arrivent à nous des deux bords de Jupiter, à cause du mouvement de rotation de la planète sur elle-même; et M. Robisson, dans un Mémoire particulier, où il examine en détail cette question de la vitesse de la lumière, indique également les observations des deux bords de l'anneau de Saturne.

Tels étaient les moyens que ces savants distingués avaient proposés pour résoudre un problème qui intéresse à la fois les progrès de la physique et de l'astronomie; il résulte en outre du précis historique que nous venons de donner, qu'ils s'étaient plutôt attachés à tracer la route qu'il fallait suivre pour arriver à un résultat décisif, qu'à entreprendre des observations dont ils prévoyaient sans doute la grande difficulté. J'ai cru qu'il serait important d'employer les moyens qu'offre l'état actuel de nos connaissances et la grande précision de nos instruments, à l'examen d'une question dont le résultat semblait devoir offrir quelques données sur la véritable nature de la lumière.

Je me suis attaché, dans mes expériences, à rendre sensibles les différences qui doivent résulter du mouvement de translation de la Terre, parce que celui de notre système pouvait, en se combinant avec ce premier, donner naissance à d'assez grandes inégalités. Il est d'ailleurs naturel de supposer que, de même qu'il y a dans le ciel des étoiles de divers éclats, il y en a aussi de diverses grandeurs, et cette circonstance, comme l'a, je crois, montré le premier M. Michell, doit occasionner des différences de vitesse très-sensibles dans les rayons qui émanent de ces divers corps;

ce genre d'expériences me permettait, en outre, d'observer avec une lunette à court foyer, tandis qu'il serait indispensable d'employer un fort grossissement pour reconnaître les inégalités des diamètres planétaires. Cette méthode exigerait de plus que les prismes fussent très-parfaits, puisque les défauts d'achromatisme sont en raison directe du grossissement. Quelques essais que j'en ai déjà faits, à l'aide de l'excellent micromètre prismatique de M. Rochon, m'ont donné cependant l'espérance de réussir; je vais, en attendant, communiquer à la Classe les résultats de la première méthode, qui, d'ailleurs, sous tous les rapports, me paraît préférable.

Lorsqu'on regarde un objet à travers un prisme, les inégalités de déviation auxquelles peuvent donner naissance des changements dans la vitesse des rayons lumineux, doivent être d'autant plus considérables que l'angle du prisme sera lui-même plus grand; mais, lorsqu'on se sert de prismes simples ou formés d'une seule substance, il est à cet égard une limite qu'on ne peut dépasser, car, pour peu que l'angle du prisme surpasse 4 ou 5 degrés, les bords du spectre sont diffus; et comme le passage d'une couleur prismatique à la voisine se fait par une dégradation insensible, on ne peut avoir la certitude de pointer, à chaque observation, à des parties des spectres correspondantes; les prismes achromatiques dont on peut augmenter l'angle à volonté, remplissaient beaucoup mieux l'objet que j'avais en vue.

Celui qui a servi à mes premières expériences était formé d'un prisme de crown-glass et d'un prisme de flint adossés; la différence de leurs angles, ou l'angle du prisme total, était à peu près égale à 24 degrés.

Afin de diminuer, autant que possible, les réflexions partielles qu'éprouve toujours la lumière à la surface de séparation des milieux dont les densités sont très-différentes, j'avais fait coller mes deux prismes avec le mastic dont les

opticiens font usage pour atténuer les défauts de poli des surfaces intérieures des objectifs. Le prisme total était arrêté, d'une manière inébranlable, dans une boîte dont les tourillons latéraux pouvaient tourner dans des collets, ce qui permettait de donner à la face extérieure l'inclinaison qui rendait l'image la plus nette. Afin d'être sûr d'observer dans le plan de l'angle réfringent, on s'était également ménagé un mouvement latéral, par un mécanisme qui serait trop long à décrire; il me suffira de dire que l'appareil total pouvait se fixer, à l'aide de fortes vis, au couvercle extérieur de la lunette du mural.

Les choses étant ainsi disposées, j'ai mesuré dans la même nuit, et à différentes époques, les distances au zénith d'un grand nombre d'étoiles; ces distances, comparées à celles qu'on aurait observées à travers l'air, donnent la quantité de la déviation que le prisme fait éprouver aux rayons lumineux; c'est ainsi qu'ont été formés les tableaux suivants :

Le 19 mars 1810 (mural).

NOMS DES ÉTOILES.	DÉVIATIONS.
Rigel	10°.4'.24",16
α d'Orion	25,5
Castor	24,6
Procyon	24,9
Pollux	29,3
α Hydre	22,6
Régulus	25,2
Épi vierge	21,4
α Couronne	22,8
α Serpent	22,3
Antarès	22,5
ζ Ophiuchus	24,0

Le 27 mars 1810 (mural).

NOMS DES ÉTOILES.	DÉVIATIONS.
α Orion	10°.4'.33",28
Castor	27,93
Procyon	32,31
Pollux	32,78
α Hydre	28,32
β Lion	30,21
Épi vierge	26,29
Arcturus	28,05
α Couronne	31,39
Antarès	28,19
ξ Ophiuchus	29,64
γ Vierge	27,80
δ Vierge	27,34
ε Vierge	31,42
δ Lion	34,02

J'ai ensuite collé ensemble deux prismes achromatiques, semblables à celui qui avait servi à mes premières expériences; mais, afin de me rendre indépendant, dans ces nouveaux essais, de la connaissance de la déclinaison des étoiles, de celle de l'erreur de collimation qui peut varier dans nos instruments, avec la hauteur de la lunette et de la réfraction, j'ai suivi dans l'observation une méthode différente de la première.

Le nouveau prisme dont je viens de parler était fixé à la lunette d'un cercle répétiteur, de manière cependant que la moitié de l'objectif fût découverte; je pouvais, par cette disposition, observer tantôt à travers l'air, et tantôt à travers le prisme : la différence des deux hauteurs corrigée du mouvement de l'étoile dans l'intervalle des deux observations, me donnait ainsi la déviation sans qu'il fût nécessaire de connaître exactement la position absolue de l'astre observé. Je pouvais d'ailleurs, en commençant ces observations, quelques minutes avant le passage des astres au méridien, les répéter un assez grand nombre de fois pour atténuer en même temps et les erreurs de pointé et celles de division; telle est la méthode qui a servi à former le dernier tableau :

Au cercle répétiteur, 8 *octobre* 1810.

α de l'Aigle, déviation.....	=	22°.25′.9″
Tache de la Lune.........	=	22.25.9
α du Verseau........	=	22.25.2
α Baleine.................	=	22.25.3
Aldébaran..............	=	22.25.0
Rigel.................	=	22.24.59
α d'Orion..............	=	22.25.2
Sirius................	=	22.25.8

Je vais maintenant passer aux conséquences qui découlent de tous ces nombres.

On voit d'abord que les inégalités de déviations sont en

général fort petites et du même ordre que celles que présentent les observations faites sans prisme : on peut, par cette raison, les attribuer aux erreurs d'observations ; mais supposons-les réelles, pour un instant, et cherchons à quelles inégalités de vitesses elles correspondent.

Je prends pour cela la formule analytique qui exprime la déviation des rayons lumineux, en fonction des angles des prismes et de leurs forces réfringentes ; je la différentie par rapport à la vitesse de la lumière qui entre dans l'expression du rapport du sinus d'incidence au sinus de réfraction, et j'obtiens ainsi la variation de la déviation en fonction de celle de la vitesse. On trouve par ce calcul, dont je ne puis lire les détails, que $\frac{1}{10180}$ de variation dans la vitesse de la lumière, devait produire, dans mon premier prisme, un changement de déviation égal à 6″; cette variation s'élève à près de 14″ dans le prisme achromatique quadruple que j'ai appliqué à la lunette du cercle répétiteur : telles seraient donc les inégalités de déviations que je devrais trouver, si les rayons émis par les diverses étoiles que j'ai observées avaient des vitesses qui différassent entre elles de $\frac{1}{10000}$. Or la vitesse de translation de la Terre est précisément égale à ce nombre ; on sait d'ailleurs que son mouvement est dirigé vers les étoiles qui passent au méridien à 6 heures du matin et vers celles qui passent à 6 heures du soir, de telle sorte cependant qu'elle s'approche des premières et qu'elle s'éloigne au contraire des autres. La déviation, dans le premier cas, doit donc correspondre à la vitesse d'émission augmentée de sa $\frac{1}{10000}$ partie, et, dans le second, à cette même vitesse diminuée de $\frac{1}{10000}$; en sorte que les rayons d'une étoile qui passe au méridien à 6 heures du matin, doivent être moins fortement déviés que ceux d'une étoile qui passe à 6 heures du soir, d'une quantité égale à celle qu'occasionne $\frac{1}{5000}$ de changement dans la vitesse totale, c'est-à-dire de 12″ dans les observations faites au mural, et de 28″ dans celles du cercle répétiteur ; les

déviations des étoiles qui passent à minuit devraient d'ailleurs être les moyennes de ces deux-là.

Or, en examinant attentivement les tableaux précédents, on trouve que les rayons de toutes les étoiles sont sujets aux mêmes déviations, sans que les légères différences qu'on y remarque suivent aucune loi.

Ce résultat semble être, au premier aspect, en contradiction manifeste avec la théorie newtonienne de la réfraction, puisqu'une inégalité réelle dans la vitesse des rayons n'occasionne cependant aucune inégalité dans les déviations qu'ils éprouvent. Il semble même qu'on ne peut en rendre raison qu'en supposant que les corps lumineux émettent des rayons avec toutes sortes de vitesses, pourvu qu'on admette également que ces rayons ne sont visibles que lorsque leurs vitesses sont comprises entre des limites déterminées : dans cette hypothèse, en effet, la visibilité des rayons dépendra de leurs vitesses relatives, et, comme ces mêmes vitesses déterminent la quantité de la réfraction, les rayons visibles seront toujours également réfractés.

Quoique les expériences précédentes soient suffisantes pour motiver la supposition que je viens de faire, puisque sans elle on ne pourrait les expliquer, il ne sera peut-être pas inutile de montrer que plusieurs autres phénomènes semblent la rendre également nécessaire.

J'observerai d'abord que dans l'évaluation des différences auxquelles doivent donner lieu les inégalités de vitesse, je n'ai tenu compte que du mouvement de translation de la Terre, et que celui de notre système doit, en se combinant avec ce premier, être la source de nouvelles inégalités. Quelques étoiles doivent d'ailleurs se mouvoir dans l'espace avec des vitesses très-considérables, puisque, malgré la petitesse de leurs parallaxes, elles sont annuellement assujetties à des déplacements très-sensibles ; la vitesse des rayons qu'elles nous envoient doit donc être la résultante de leur vitesse primitive d'émission combinée avec celle de l'étoile

elle-même, et varier, par conséquent, avec la grandeur et la direction du mouvement des astres; mais l'une des plus puissantes causes de changements dans la vitesse de la lumière, paraît devoir être cependant l'inégale grandeur des diamètres des étoiles.

On trouve en effet, par le calcul, qu'une étoile de même densité que le Soleil, et dont le diamètre serait un petit nombre de centaines de fois plus considérable que celui de cet astre, anéantirait totalement par son attraction la vitesse de ses rayons, qui n'arriveraient par conséquent pas jusqu'à nous; une étoile vingt fois plus grande que le Soleil, sans détruire complétement la vitesse des rayons qu'elle aurait émis, l'affaiblirait assez sensiblement pour qu'on dût trouver une assez grande différence entre leur réfraction et celle des rayons solaires; il suffirait même de supposer que le diamètre d'un astre fût *une fois et demie* plus grand que celui du Soleil, pour que la vitesse de sa lumière, à la distance qui nous en sépare, fût diminuée de sa $\frac{1}{10000}$ partie, et donnât, par conséquent, naissance à des inégalités de déviation qui, dans le second de mes prismes, s'élèveraient à 15″. Or il paraît peu naturel de supposer que Sirius, la Lyre, Arcturus et quelques autres étoiles qui brillent d'un si vif éclat, malgré leur prodigieuse distance, ne sont pas égales au Soleil. Quoi qu'il en soit, on voit qu'à moins d'admettre, comme je l'ai fait, que dans l'infinité des rayons de toutes les vitesses qui émanent d'un corps lumineux, il n'y a que ceux d'une vitesse déterminée qui soient visibles, on ne pourrait expliquer mes expériences qu'en diminuant outre mesure la densité des étoiles ou leurs diamètres; on arriverait, par exemple, à ce résultat singulier, que dans le nombre infini d'étoiles dont la voûte céleste est parsemée, il n'y en a pas une seule de même densité que la Terre, et dont le volume égale en même temps celui du Soleil.

Il ne sera peut-être pas inutile de noter que les observa-

tions dont je viens de rendre compte et la supposition qui les explique, se lient d'une manière très-remarquable aux expériences de Herschel, Wollaston et Ritter. Le premier a trouvé, comme on sait, qu'il y a en dehors du spectre prismatique et du côté du rouge, des rayons invisibles, mais qui possèdent à un plus haut degré que les rayons lumineux la propriété d'échauffer; les deux autres physiciens ont reconnu, à peu près dans le même temps, que du côté du violet il y a des rayons invisibles et sans chaleur, mais dont l'action chimique sur le muriate d'argent et sur plusieurs autres substances est très-sensible. Ces derniers rayons ne forment-ils pas la classe de ceux auxquels il ne manque qu'une petite augmentation de vitesse pour devenir visibles, et les rayons calorifiques ne seraient-ils pas ceux qu'une trop grande vitesse a déjà privés de la propriété d'éclairer? Cette supposition, quelque probable qu'elle puisse d'abord paraître, n'est pas rigoureusement établie par mes expériences, dont il est seulement permis de conclure que les rayons invisibles par *excès* et par *défaut* de vitesse, occupent respectivement sur le spectre la même place que les rayons *calorifiques* et *chimiques*. Il est d'ailleurs très-remarquable qu'on eût pu ainsi, et par des observations purement astronomiques, arriver à la connaissance des rayons invisibles et extérieurs au spectre, dont les célèbres physiciens que nous avons cités n'ont reconnu l'existence qu'à l'aide d'expériences délicates faites à l'aide de thermomètres très-sensibles et de substances dont la couleur est altérée par l'action de la lumière.

Je n'ai point comparé, dans ce qui précède, mes expériences au système des ondulations, parce que l'explication qu'on donne de la réfraction repose, dans ce système, sur une simple hypothèse qu'il est très-difficile de soumettre au calcul, et qu'il m'était, par suite, impossible de déterminer d'une manière précise si la vitesse du corps réfringent doit avoir quelque influence sur la réfraction, et, dans ce cas, quels changements elle doit y apporter.

—

Je me suis uniquement attaché à montrer qu'en supposant que les rayons lumineux ne sont visibles que lorsque leurs vitesses sont comprises entre des limites déterminées, mes expériences peuvent se concilier parfaitement avec la théorie newtonienne. Mais si les limites qui déterminent la visibilité des rayons, sont, comme il est probable, les mêmes pour divers individus, l'inégale densité des humeurs vitrées doit faire apercevoir des rayons inégalement rapides; il résulterait de là que deux personnes regardant une même étoile, dans le même prisme et dans des circonstances analogues, pourraient la voir inégalement déviée. Le résultat de cette expérience, quel qu'il puisse être, paraît devoir fournir quelques données sur le genre de sensation qui nous fait apercevoir les objets. Il m'a semblé que le seul moyen de rendre ces essais bien décisifs était d'y employer des prismes croisés, car les observations peuvent se faire alors avec beaucoup de précision, quelle que soit la grandeur de l'angle réfringent. J'attendrai donc, pour communiquer à la Classe les expériences que j'ai faites sous ce rapport, que le temps m'ait permis d'ajouter les résultats de cette méthode à ceux que j'ai déjà obtenus à l'aide des prismes achromatiques; je me contenterai de remarquer, pour le moment, que je puis tirer de ce qui précède plusieurs conséquences astronomiques assez importantes.

On voit: 1°. Que les aberrations de tous les corps célestes, soit qu'ils nous envoient une lumière propre ou une lumière réfléchie, doivent se calculer avec la même constante, sans qu'il y ait, à cet égard, la plus légère différence, ainsi que je l'avais déduit de mes premières expériences;

2°. Que les phénomènes qu'on a expliqués par une inégalité dans la vitesse de la lumière, tels que l'apparence des étoiles sur le disque de la Lune quelques secondes avant l'instant de l'immersion, les déplacements dans les petites étoiles qui sont très-voisines des grandes, etc., ne peuvent dépendre de cette cause;

3°. Que l'hypothèse à l'aide de laquelle Piazzi a cherché à expliquer les différences qu'on trouve entre l'obliquité de l'écliptique déduite des observations faites aux deux solstices, est totalement contraire aux expériences, puisqu'elle revient à supposer que la lumière solaire ne se réfracte pas comme celle des étoiles;

4°. Enfin, que le pouvoir réfringent de l'air que nous avons déduit, M. Biot et moi, de l'observation d'un objet terrestre, doit être absolument égal à celui qu'on aurait trouvé si, dans nos expériences, il avait été possible de viser à une étoile. Il était d'autant plus important de faire disparaître le doute qu'on aurait pu élever à cet égard, que ce pouvoir réfringent est, comme on sait, l'élément principal de la Table des réfractions.

ACIDE CAMPHOMÉTHYLIQUE;

PAR M. A. LOIR.

J'ai suivi, pour obtenir l'acide camphométhylique, dont l'existence n'était pas encore connue, le procédé indiqué par M. Malaguti pour préparer l'acide camphovinique, en substituant seulement l'alcool méthylique à l'alcool du vin.

Cet acide se présente, tantôt sous la forme d'aiguilles longues de plusieurs centimètres rayonnant autour d'un centre, tantôt sous celle de petites lames hexagonales ou quadrilatères. Mis en dissolution dans l'éther, il donne, par une évaporation très-lente, des cristaux isolés assez gros, très-nets, dont la forme est un prisme droit à base rhombe; les faces latérales formant l'angle aigu sont modifiées tangentiellement, chaque arête des sommets est modifiée par une facette. Les lames quadrilatères qui se déposent par une évaporation rapide de la solution éthérée, en sont une modification hémiédrique. A chaque extrémité, deux des fa-

cettes placées en croix se sont développées de manière à se couper deux à deux. Ces lames offrent un clivage parallèle à l'axe du prisme, et perpendiculaire à la modification tangentielle; alors elles reproduisent les lames hexagonales.

L'acide camphométhylique, dissous dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, agit sur la lumière polarisée; il dévie à droite le plan de polarisation. Le pouvoir rotatoire moléculaire de cet acide, dissous dans l'alcool à 95 degrés centigrades pour les rayons jaunes, est de 51°,4, sous une épaisseur de 100 millimètres.

Cet acide possède la corrélation des propriétés, pouvoir rotatoire et hémiédrie non superposable; c'est donc un exemple de plus à ajouter aux nombreux exemples indiqués par M. Pasteur.

L'acide camphométhylique cristallise avec une très-grande facilité de ses solutions alcooliques, éthérées, chloroformiques; il est peu soluble dans l'eau. Sa dissolution alcoolique rougit fortement le tournesol. Il fond à la température de 68 degrés. A une température plus élevée, il donne de l'acide camphorique anhydre, un liquide visqueux et un faible résidu de charbon.

Lorsque l'on chauffe les cristaux bien secs de cet acide avec une dissolution de potasse, on trouve que les produits de la distillation, reçus dans un mélange réfrigérant, présentent les propriétés de l'esprit-de-bois (odeur, inflammabilité, etc.); il reste dans la cornue du camphorate de potasse.

Les cristaux de cet acide, placés sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, ne perdent pas de leur poids.

La composition, en centièmes, est :

	Expérience.	Calcul ($C^{22}H^{18}O^{8}$).
C	61,37	61,60
H	8,48	8,41
O	30,15	29,99
	100,00	100,00

EXPOSITION DE QUELQUES FAITS RELATIFS A L'ACTION RÉCIPROQUE DES SELS SOLUBLES;

PAR M. J. MALAGUTI,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Rennes.

Berthollet dit que *lorsqu'un sel neutre est dissous, et qu'on ajoute un acide à sa dissolution, celui-ci entre en concurrence avec l'acide combiné, l'un et l'autre agissant sur la base alcaline, chacun en raison de sa masse, comme si la combinaison n'eût pas existé.*

L'expression *chacun à raison de sa masse* implique l'idée, si je ne me fais pas illusion, que la quantité d'un acide nécessaire pour opérer le partage, sera d'autant plus grande, que l'acide sera faible; et que si les deux acides sont également énergiques, ils se partageront la base proportionnellement au nombre de leurs atomes. S'il en est ainsi, il doit arriver que la décomposition qui aura lieu entre deux sels dissous, ou dans un couple salin, d'où rien ne se sépare, *doit être d'autant plus grande, que l'acide et la base les plus forts seront initialement séparés;* et si tout doit se passer comme si *les combinaisons n'eussent pas existé,* il arrivera que deux expériences inverses donneront le même résultat; ce qui revient à dire, que si l'on représentait par un coefficient les quantités des sels décomposés dans deux couples salins, contenant les mêmes éléments, mais *inversement* distribués, les deux coefficients seraient complémentaires entre eux.

Je crois avoir trouvé plusieurs faits qui s'accordent avec ces conséquences.

La méthode que j'ai suivie pour constater ces faits soulèvera sans doute des objections; mais une courte discussion prouvera qu'elle a été suffisante pour le but que je me suis proposé.

Je fais un choix convenable de deux sels solubles simul-

tanément dans l'eau, sans altération apparente, et dont un seul est complétement insoluble dans l'alcool ; par l'échange complet ou partiel de leurs principes, ils doivent donner naissance à deux nouveaux sels, dont un au moins doit être à son tour complétement insoluble dans l'alcool. En versant dans ce dernier liquide la dissolution aqueuse initiale des deux sels, j'obtiens un dépôt d'un ou plusieurs sels insolubles, dont l'analyse ordinaire m'indiquera le mode et la mesure de la décomposition primitive.

On objectera à cette méthode expérimentale, que de ce qu'on trouve quatre sels dans l'alcool, rien ne prouve leur préexistence dans l'eau ; mais je répondrai à cette objection en demandant d'après quelles lois les deux nouveaux sels doivent se former, sous l'influence de l'alcool. Ce sera très-probablement d'après les lois de Berthollet ; et en se servant du langage de ce savant, on dira que ce qui ne préexiste pas dans la dissolution aqueuse se forme en vertu de son insolubilité dans l'alcool.

Voyons donc ce qui se passe lorsqu'on jette dans ce dernier liquide une dissolution aqueuse contenant 1 équivalent d'acétate de baryte et 1 équivalent d'azotate de plomb. Il se dépose un mélange formé de :

$\frac{22,5}{100}$ d'équivalent d'azotate de baryte ;

$\frac{77,5}{100}$ d'équivalent d'azotate de plomb.

Le résultat n'est pas différent si la dissolution initiale a été faite avec 1 équivalent d'acétate de plomb et 1 équivalent d'azotate de baryte.

Or ces deux azotates sont également insolubles dans l'alcool, ou du moins, si une différence existe, elle est inappréciable.

D'après les lois berthollienues, on aurait dû obtenir, ou tout l'azotate de baryte, ou tout l'azotate de plomb, ou un mélange à peu près égal des deux sels.

On dira aussi que, quand même il y aurait réellement

quatre sels dans la dissolution aqueuse, leurs proportions changeraient dès qu'ils seraient versés dans l'alcool.

Je ne saurais soutenir le contraire; mais si l'alcool change les proportions relatives des quatre sels, toujours est-il que le résultat définitif s'accorde d'une manière remarquable avec les conséquences qui me semblent découler du principe posé par Berthollet.

Aussi, pour simplifier, écarterai-je la question de savoir si, dans une dissolution de deux sels, il en existe réellement quatre; je ne me préoccuperai pas non plus de l'action que l'alcool exercera sur une dissolution saline; je ne considérerai que le fait empirique de la formation définitive des quatre sels, et je me demanderai si leurs rapports de quantité sont bien dans le sens que la théorie bertholllienne permet de supposer.

J'expliquerai mieux ma pensée par un exemple. Soient deux couples salins, l'un formé d'*acétate de potasse* et d'*azotate de plomb*, l'autre d'*acétate de plomb* et d'*azotate de potasse*. Affectons chaque principe par un signe qui en indique l'énergie chimique relative; le signe algébrique + en indiquera l'énergie la plus forte, et le signe algébrique — en indiquera l'énergie la plus faible. On aura donc :

Pour l'acétate de potasse....... $\overset{+}{KO}, \overset{-}{C^4H^3O^3}$,

Pour l'azotate de plomb........ $\overset{-}{PbO}, \overset{+}{AzO^5}$,

Pour l'acétate de plomb....... $\overset{-}{PbO}, \overset{-}{C^4H^3O^3}$,

Pour l'azotate de potasse....... $\overset{+}{KO}, \overset{+}{AzO^5}$.

Si la double décomposition qui aura lieu dans chaque couple, s'effectue conformément à la proposition de Berthollet, telle que je l'ai interprétée, je dis que les deux nouveaux sels qui se formeront dans le premier couple seront en quantité plus grande que ceux qui se formeront dans le second couple. En sorte que, en connaissant l'é-

nergie relative de chaque principe immédiat d'un couple salin soluble dans l'eau sans changement apparent, on pourra prévoir *le sens de la décomposition* de ce couple; par contre, la connaissance du *sens de la décomposition* servira à déterminer l'énergie chimique relative, non encore bien connue, d'un acide ou d'une base.

Voici ce que j'entends par *sens de la décomposition d'un couple salin*. Soit A et B les deux sels dissous dans l'eau; soit A' et B' les deux nouveaux sels que l'alcool engendre ou révèle : la quantité de A' et B' sera égale, ou supérieure, ou inférieure à la quantité de A et B qui ne se sera pas décomposée. Déterminer cette relation est pour moi déterminer le *sens de la décomposition d'un couple salin*.

La question ainsi posée se trouvant dégagée de tout ce qui ne relève pas directement de l'expérience, j'arrive aux résultats de mes essais, et je dirai d'abord comment je les ai obtenus.

J'ai commencé par m'assurer que l'alcool ne décomposait point les sels sur lesquels je me proposais d'expérimenter; j'ai toujours constaté si l'insolubilité des sels dans l'alcool était complète, dans les limites de mes essais. L'alcool qui me servait à cette épreuve était toujours amené au même degré de dilution auquel il serait parvenu lors de l'expérience définitive. Je me suis assuré, en outre, si les deux sels qui devaient être dissous simultanément ne donnaient pas naissance à des sels acides ou basiques. La quantité totale des deux sels n'a jamais été plus grande que celle qui aurait exigé 5 à 7 centimètres cubes d'eau pour se dissoudre; le volume de l'alcool n'a jamais été supérieur à 150 centimètres cubes, ni inférieur à 100. La dissolution aqueuse des deux sels n'a jamais été introduite dans l'alcool, qu'après avoir été chauffée jusqu'au point d'ébullition, si toutefois il n'y a pas eu à craindre une décomposition extraordinaire; si l'on avait cette crainte, on se limitait à chauffer la dissolution aqueuse jusqu'au degré

de température que des essais préalables avaient montré n'exercer aucune influence anormale appréciable. Dans tous les cas, la dissolution saline n'était versée dans l'alcool qu'après s'être complétement refroidie.

Lorsqu'on a cru qu'une élévation quelconque de température eût pu troubler le jeu des décompositions régulières, on a abandonné pendant longtemps à elle-même la dissolution saline faite à froid. L'analyse a été exécutée tantôt sur le dépôt insoluble, tantôt sur les sels restés en dissolution dans l'alcool; on a toujours apporté le soin le plus scrupuleux à l'analyse; enfin, on a répété l'expérience lorsqu'on a eu des raisons pour douter de l'exactitude des opérations.

Toutes ces précautions ont eu pour résultat nécessaire de restreindre considérablement le nombre des expériences. Ainsi, pour donner un exemple, l'acétate de cuivre et l'acétate de zinc, étant décomposés par l'alcool, ont dû être exclus; les sels de cuivre et les sulfates alcalins n'ont jamais pu être employés simultanément; etc., etc.

Telles ont été les précautions que j'ai prises pour éviter les illusions. Je vais maintenant énoncer les résultats, et pour plus de brièveté, je vais réunir dans le même tableau la série des couples salins dont je déterminerai *le coefficient de décomposition*.

Par coefficient de décomposition j'entends la quantité atomique des deux sels qui se décompose. Ainsi, par exemple, si j'opère avec 1 équivalent de sulfate de potasse et 1 équivalent d'acétate de soude, et si, après l'expérience, je trouve encore les $\frac{64}{100}$ de sulfate de potasse, je dirai que le coefficient de décomposition a été, dans ce cas, égal à 36. On conçoit que, dans toutes mes expériences, je n'ai jamais eu à m'occuper que de la détermination d'un seul sel : je n'en ai dosé deux que lorsque j'ai voulu dissiper quelque doute.

Voici le tableau des expériences divisé en deux colonnes : l'une d'elles comprend les coefficients plus grands que 50; l'autre, les coefficients au-dessous de ce même chiffre :

Couples salins dont le coefficient de décomposition est supérieur à 50 degrés.

NOMS DES SELS.	SYMBOLE.	COEFFICIENT.
Acétate de potasse	KO, $C^4H^3O^3$	= 92,00
Azotate de plomb	PbO, AzO^5	
Chlorure de potassium	K Cl	= 84,00
Sulfate de zinc	ZnO, SO^3	
Acétate de baryte	BaO, $C^4H^3O^3$	= 77,00
Azotate de plomb	PbO, AzO^5	
Chlorure de sodium	Na Cl	= 72,00
Sulfate de zinc	ZnO, SO^3	
Acétate de baryte	BaO, $C^4H^3O^3$	= 72,00
Azotate de potasse	KO, AzO^5	
Acétate de potasse	KO, $C^4H^3O^3$	= 67,00
Azotate de strontiane	SrO, AzO^5	
Acétate de strontiane	SrO, $C^4H^3O^3$	= 65,5
Azotate de plomb	PbO, AzO^5	
Acétate de potasse	KO, $C^4H^3O^3$	= 62,00
Sulfate de soude	NaO, SO^3	
Chlorure de potassium	K Cl	= 58,00
Sulfate de manganèse	MnO, SO^3	
Chlorure de potassium	K Cl	= 56,00
Sulfate de magnésie	MgO, SO^3	
Chlorure de sodium	Na Cl	= 54,50
Sulfate de magnésie	MgO, SO^3	

Couples salins dont le coefficient de décomposition est inférieur à 50 degrés.

NOMS DES SELS.	SYMBOLE.	COEFFICIENT.
Acétate de plomb	PbO, $C^4H^3O^3$	= 9,0
Azotate de potasse	KO, AzO^5	
Chlorure de zinc	Zn Cl	= 17,6
Sulfate de potasse	KO, SO^3	
Acétate de plomb	PbO, $C^4H^3O^3$	= 22,0
Azotate de baryte	BaO, AzO^5	
Chlorure de zinc	Zn Cl	= 29,0
Sulfate de soude	NaO, SO^3	
Acétate de potasse	KO, $C^4H^3O^3$	= 27,0
Azotate de baryte	BaO, AzO^5	
Acétate de strontiane	SrO, $C^4H^3O^3$	= 26,0
Azotate de potasse	KO, AzO^5	
Acétate de plomb	PbO, $C^4H^3O^3$	= 33,0
Azotate de strontiane	SrO, AzO^5	
Acétate de soude	NaO, $C^4H^3O^3$	= 36,5
Sulfate de potasse	KO, SO^3	
Chlorure de manganèse	Mn Cl	= 42,5
Sulfate de potasse	KO, SO^3	
Chlorure de magnésium	Mg Cl	= 43,0
Sulfate de potasse	KO, SO^3	
Chlorure de magnésium	Mg Cl	= 45,8
Sulfate de soude	NaO, SO^3	

D'après ces expériences, on voit que les coefficients de décomposition les plus élevés se rapportent, en général, aux couples salins où l'acide et la base, que l'on considère comme étant doués d'une forte énergie chimique, se trouvent initialement séparés dans les deux sels; par contre, on voit que les coefficients les moins élevés appartiennent aux couples dont un des sels renferme l'acide et la base les plus forts.

On remarque cependant une exception pour les deux couples qui renferment les acides azotique et acétique et les bases potasse et baryte. Si, réellement, les doubles décompositions s'effectuaient en raison des énergies chimiques relatives, il faudrait conclure, des résultats fournis par ces quatre sels, que la baryte est une base plus puissante que la potasse.

Ne pouvant m'expliquer cette anomalie, j'ai cherché quelle quantité de baryte on met en liberté, en traitant par la méthode ordinaire 1 équivalent d'azotate de cette base par 1 équivalent de potasse.

A cet effet, j'ai introduit, dans quelques centimètres cubes d'eau distillée, 195 milligrammes d'oxyde de potassium (égal 1 équivalent) et 540 milligrammes d'azotate de baryte (égal 1 équivalent). Après vingt-quatre heures d'attente, j'ai versé la liqueur dans 100 centimètres cubes d'esprit-de-bois. Le dépôt qui s'est formé a été jeté sur un petit filtre, et on l'a lavé avec de l'esprit-de-bois assez longtemps pour que le liquide laveur qui filtrait ne présentât plus aucune réaction alcaline. Le dépôt a été dissous dans l'eau et précipité par l'acide sulfurique : le sulfate de baryte qui s'est formé a été bien lavé, puis on l'a bouilli avec de l'acide chlorhydrique. La liqueur où s'est déposé le sulfate de baryte, réunie aux eaux de lavage de ce même sulfate, a fourni 23 milligrammes de sulfate neutre de potasse, ce qui équivaut à un coefficient de décomposition égal à 6,92.

Un équivalent de potasse n'aurait donc expulsé que les $\frac{7}{100}$ de 1 équivalent de baryte.

Ce résultat s'accordant *trop bien* avec l'anomalie présentée par les sels alcalins et barytiques, j'ai voulu le contrôler par l'expérience inverse. J'ai donc opéré avec de l'azotate de potasse et de l'eau de baryte dont le titre m'était connu. La marche de l'expérience a été la même, à cela près qu'au lieu de doser la potasse qui se trouvait engagée dans le dépôt insoluble, j'ai dosé celle qui se trouvait dissoute dans l'esprit-de-bois. En variant la méthode de dosage, j'ai cru rendre le contrôle plus sûr. En opérant de la sorte, je suis parvenu à extraire de l'esprit-de-bois une quantité de potasse correspondant à un coefficient de décomposition égal à 93,61.

Malgré l'accord qui existe entre les résultats de l'action réciproque de certains sels barytiques et alcalins, et de l'action des bases sur quelques-uns de ces mêmes sels, je n'entends pas conclure que la baryte soit réellement une base plus puissante que la potasse. Je ne signale que des faits.

J'observerai seulement que sur dix-neuf sels, deux seuls, à base de baryte, ont suivi une loi particulière de décomposition; la décomposition des autres a dépassé plus ou moins la moitié de l'équivalent, lorsque les bases et les acides les plus puissants se sont trouvés initialement séparés; elle n'a jamais atteint la moitié de l'équivalent, lorsque les bases et les acides les plus puissants se sont trouvés initialement réunis.

N'attachant aucune importance à la valeur absolue du coefficient, mais seulement au sens de la décomposition, je ne devrais pas faire remarquer certains détails qui font ressortir l'influence des affinités dans les doubles décompositions limitées. Aussi ne dirai-je pas que les coefficients les plus élevés se rapportent aux couples salins, où la différence d'énergie chimique entre les deux acides, ou entre les deux bases, est très-grande. Tandis que le coefficient de décom-

position du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie dépasse à peine la moitié de l'équivalent, celui de l'acétate de potasse et de l'azotate de plomb dépasse les $\frac{9}{10}$.

A part ces particularités sur lesquelles je ne veux pas m'appesantir, il me semble que, dans les circonstances où je me suis placé pour opérer les doubles décompositions incomplètes de deux sels, celles-ci se sont effectuées suivant la théorie de Berthollet, telle que je l'ai comprise.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE ET DE L'ACIDE BORIQUE SUR LA TEINTURE DE TOURNESOL;

PAR M. J. MALAGUTI.

On sait que les acides qui colorent la teinture de tournesol en rouge *pelure d'ognon*, la colorent en *rouge vineux* lorsque leur proportion est extrêmement faible; aussi considère-t-on les acides carbonique et borique comme des acides très-peu énergiques, parce qu'ils ne communiquent à la teinture de tournesol que la couleur *rouge vineuse*.

Je vais prouver que ces derniers acides se comportent comme tous les autres vis-à-vis de la matière colorante du tournesol, toutes les fois qu'on les fait intervenir en quantité suffisante.

Si l'on foule à 1 $\frac{1}{2}$ ou à 2 atmosphères, de l'acide carbonique dans de la teinture de tournesol étendue, on verra que celle-ci tournera au rouge *pelure d'ognon*. Soustrait-on à la pression la teinture rouge, lui enlève-t-on l'excès de gaz, soit en le mettant dans le vide, soit en le chauffant légèrement; elle passera au *rouge vineux*.

L'appareil de Briet se prête très-bien à cette expérience.

Qu'on fasse une dissolution saturée à chaud, d'acide borique pur; vingt-quatre heures après, c'est-à-dire lorsqu'elle aura déposé l'excès d'acide, qu'on y verse un peu de teinture de tournesol, la masse se colorera en *rouge vi-*

neux; mais si on la chauffe assez pour que le dépôt cristallin se redissolve, elle virera au *pelure d'ognon*. Dès qu'elle aura abandonné de nouveau l'excès d'acide, elle passera encore au *rouge vineux*.

En opérant dans des tubes en verre, qui, regardés dans le sens de leur axe, présentent le liquide sous une forte épaisseur, il sera facile de saisir les différences de nuances entre les dissolutions saturées à chaud et les dissolutions saturées à froid.

Ajouterai-je qu'une dissolution d'acide borique saturée à chaud prend la teinte *rouge pelure d'ognon*, si l'on y verse un peu de teinture de tournesol.

Le gaz sulfhydrique ne se prête pas à de pareils essais, parce qu'en le comprimant dans la teinture de tournesol, il agit sur la matière colorante comme un corps réducteur, et la décompose.

Tous les acides agissent donc de la même manière sur la teinture de tournesol. *En quantité relativement faible, ils la colorent en rouge vineux. En quantité relativement forte, ils la colorent en rouge pelure d'ognon.*

RECHERCHES SUR LA PYROXYLINE;

PAR M. A. BÉCHAMP,
Agrégé à l'École de Pharmacie de Strasbourg.

PREMIER MÉMOIRE.

(Présenté à l'Académie dans la séance du 4 octobre 1852.)

L'action si remarquable de l'hydrogène sulfuré en présence de l'ammoniaque, sur la nitrobenzine, le nitrocumène, l'anisol et la benzone nitrés, me fit essayer l'influence des mêmes agents sur la cellulose nitrée ou pyroxyline soluble.

Voici les expériences que j'ai tentées dans le laboratoire de l'École de Pharmacie de Strasbourg, et dont, afin de

prendre date, j'ai l'honneur de présenter les premiers résultats au jugement de l'Académie.

De la préparation de la pyroxyline soluble. — MM. Gaudin et Mialhe préparent la pyroxyline soluble dans l'éther, en traitant 1 partie de coton par un mélange de 2 parties de nitre et 3 parties d'acide sulfurique monohydraté, et, dit M. Soubeiran, ce procédé est presque toujours suivi de succès. Or, en vue d'obtenir une action plus complète, je ne plongeai le coton dans le mélange que lorsqu'il fut bien refroidi, et j'empêchai la température de s'élever pendant la réaction. Après huit minutes de contact, j'obtins, les lavages ordinaires effectués, et après dessiccation complète à 20 degrés environ de température, un produit bien fulminant, brûlant sans résidu dans un tube de verre, mais insoluble dans l'éther pur comme dans l'éther alcoolisé. Ce fait me frappa, et je me demandai si la température ne jouait pas quelque rôle dans la réaction. Aussitôt, je recommençai une nouvelle opération, avec le même coton, le même nitre et le même acide; mais, plongeant le coton dans le mélange d'acide et de nitrate encore chaud, je laissai la température s'élever tout à son aise : après six minutes de réaction, j'obtins de la pyroxyline qui était soluble; bien plus, le produit insoluble de la première opération devint soluble après avoir été plongé de nouveau pendant trois minutes dans le mélange d'acide et de nitre chaud. Il serait intéressant de savoir si l'action prolongée de la chaleur sèche ou humide parviendrait à rendre soluble la pyroxyline insoluble; c'est là un fait que je constaterai à la première occasion. Quoi qu'il en soit :

La condition, pour toujours obtenir du coton-poudre soluble, est donc d'opérer à la température qui se développe pendant la réaction des corps qui sont en présence.

Action de l'ammoniaque sur la dissolution éthéro-alcoolique de pyroxyline. — Dans mes expériences, j'ai employé une dissolution composée de 2 parties de pyroxy-

line, 20 parties d'alcool à 86^c et 80 parties d'éther. La dissolution étant effectuée, j'ajoute encore 10 parties d'alcool, et je laisse déposer. J'obtiens de la sorte une dissolution d'une transparence presque parfaite. Cette dissolution, comme on sait, est visqueuse.

Lorsque dans la dissolution de pyroxyline on dirige un courant d'ammoniaque, on la voit bientôt se liquéfier complétement; mais pour que l'action soit complète, il faut que le gaz passe au moins pendant une demi-heure. J'appellerai ce produit *collodion ammoniacal*.

Action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution ammoniacale. — Le gaz sulfhydrique trouble presque immédiatement le collodion ammoniacal, et bientôt il se fait un abondant dépôt jaune floconneux. Ce précipité, lavé à l'alcool de 90 degrés, paraît complexe; il renferme une partie soluble dans l'eau, une autre insoluble, et, d'après quelques réactions, j'ai cru y reconnaître un composé sulfuré. J'ai l'espoir d'être à même de faire de l'étude de cette réaction l'objet d'une nouvelle communication à l'Académie, car c'est une réaction qui, ainsi que je l'ai dit en commençant, a d'abord fixé mon attention, sans toutefois espérer d'obtenir des produits de la nature de ceux qui dérivent des composés nitrés de combinaisons non oxygénées, comme la benzine, ou peu oxygénées, comme l'anisol.

Action de l'eau sur le collodion ammoniacal. — Le collodion ammoniacal, versé tout à coup dans une grande masse d'eau (quinze ou vingt fois son volume), donne un précipité d'une poudre blanche légère, parfaitement insoluble dans l'eau. Cette poudre blanche, je l'ai lavée jusqu'à ce que les eaux ne fussent plus ammoniacales, je l'ai fait sécher entre des doubles de papier non collé, et enfin sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique.

Propriétés de cette poudre blanche. — Desséchée à la température ordinaire, et même à 100 degrés, elle se conserve sans altération; elle est peu dense, sans odeur comme

sans saveur. Elle est électrique par frottement ; chauffée dans un tube, elle fulmine beaucoup plus tard que la pyroxyline ordinaire; le tube se remplit de vapeurs rutilantes, et il reste au fond du tube un résidu de charbon.

Chauffée avec l'acide chlorhydrique fumant, elle se dissout peu à peu, et il se fait un abondant dégagement de chlore.

L'acide sulfurique concentré la dissout lentement sans dégagement de gaz.

Le mélange sulfurico-nitrique ne paraît pas l'altérer ; toutefois, je ne me suis pas encore assuré si la pyroxyline était ou non régénérée.

Avant de parler de la composition de cette matière, je dois dire un mot de l'eau dans laquelle elle s'est précipitée. Cette eau, évaporée à une douce chaleur, a laissé un résidu ne renfermant que très-peu de matière organique; mais, chose qui jettera quelque jour sur la constitution chimique de la pyroxyline, c'est que ce résidu contient les éléments du nitrate d'ammoniaque : la potasse, en effet, en dégage de l'ammoniaque, et ce mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique détermine avec intensité la coloration caractéristique des composés nitriques.

D'après cela, il est évident que l'ammoniaque a pour effet d'enlever de l'acide nitrique à la pyroxyline, ce qui est réellement confirmé par l'analyse élémentaire.

Analyse quantitative. — Pour m'assurer que le produit était de composition constante, j'en ai préparé à plusieurs reprises. Ou bien je recueillais la matière immédiatement après la précipitation, ou bien, après l'avoir lavée, je la laissais séjourner pendant quarante-huit heures dans l'eau.

J'appellerai substance α celle qui a été immédiatement recueillie, et α' celle qui ne l'a été qu'après avoir séjourné sous l'eau. Ces deux matières ont la même composition; la substance n'est donc pas altérée par son contact prolongé avec l'eau.

L'analyse a été faite avec la matière desséchée à 100 degrés.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — L'oxyde de cuivre a servi de comburant. Le dosage a été fait à la manière ordinaire; seulement, chose remarquable, la combustion est assez difficile, et doit être faite à une très-haute température.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. Poids de la substance α, $0^{gr},387$.

$$\underset{\text{Eau.}}{HO} = 0^{gr},127, \qquad \underset{\text{Hydrogène.}}{H} = 0,127 \times \frac{1}{9} = 0^{gr},01411.$$

En centièmes :

$$H = 3,645$$

II. Poids de la substance α, $0^{gr},339$.

$$HO = 0,112, \quad H = 0,112 \times \frac{1}{9} = 0,01244.$$

En centièmes :

$$H = 3,669$$

Un léger dépôt de charbon ayant été aperçu dans les expériences I et II, la chaleur n'ayant d'ailleurs pas été assez élevée pendant la combustion, je n'ai pas cru pouvoir compter sur le carbone.

III. Poids de la substance α, $0^{gr},237$.

$$HO = 0,075, \quad H = 0,075 \times \frac{1}{9} = 0,00833;$$

$$CO^2 = 0,243, \quad C = 0,243 \times \frac{3}{11} = 0,06627.$$

En centièmes :

$$C = 27,962$$
$$H = 3,514$$

IV. Poids de la substance α, $0^{gr},317$.

$$HO = 0,101, \quad H = 0,101 = \frac{1}{9} \times 0,01122;$$

$$CO^2 = 0,331, \quad C = 0,331 = \frac{3}{11} \times 0,09027.$$

En centièmes :

$$C = 28,476$$
$$H = 3,539$$

V. Poids de la substance α, $0^{gr},346$.

$$CO^2 = 0,362, \quad C = 0,362 \times \frac{3}{11} = 0,09872.$$

En centièmes :

$$C = 28,526$$

Dans cette expérience, le carbone seul a été dosé.

VI. Poids de la substance α', $0^{gr},389$.

$$HO = 0,123, \quad H = 0,123 \times \frac{1}{9} = 0,01366;$$

$$CO^2 = 0,398, \quad C = 0,398 \times \frac{3}{11} = 0,10854.$$

En centièmes :

$$C = 27,902$$
$$H = 3,511$$

La moyenne de ces six analyses pour 100 parties de la substance analysée, est :

$$C = 28,216$$
$$H = 3,575$$

Dosage de l'azote. — L'azote a été dosé par le procédé de M. Dumas. Avant de recueillir le gaz, je me suis assuré que l'acide carbonique était parfaitement absorbé, et, vu la grande quantité de composé nitrique que renferme la substance, j'ai toujours employé une colonne de 15 à 18 centimètres de cuivre bien métallique; les tubes, en verre de Bohême, étaient entourés de clinquant dans une grande longueur; j'ai pu constamment opérer à la température la plus élevée que comportent les appareils.

Voici les résultats fournis par deux analyses de la substance α, et une de la substance α' :

I. Poids de la substance α, $0^{gr},403$.

Volume de l'azote sec à zéro et sous la pression de $0^{m},76$:

$$V_0 = 34^{cc},155$$

Éléments du calcul :

$$V = 40^{cc},5, \quad P = 747^{mm},5, \quad t = 31^{\circ}, \quad f = 33^{mm},464,$$
$$\alpha = 0,003665.$$

Poids de l'azote $= 34,155 \times 0,0012609 = 0^{gr},04306$.

En centièmes :

$$Az = 10,684$$

II. Poids de la substance α, $0^{gr},195$.

Volume de l'azote sec à 0 degré et $0^{m},76$:

$$V_0 = 16^{cc},274$$

Éléments du calcul :

$$V = 19^{cc},5, \quad P = 0^{m},743 \text{ à } 23^{\circ},5, \quad t = 31^{\circ}, \quad f = 33^{mm},464.$$

Poids de l'azote $= 16,274 \times 0,0012609 = 0^{gr},02052$.

En centièmes :

$$Az = 10,523$$

III. Poids de la substance α', $0^{gr},384$.

Volume de l'azote sec à 0 degré et $0^{m},76$:

$$V_0 = 33^{cc},881$$

Éléments du calcul :

$$V = 40^{cc}, \quad P = 744^{mm},6 \text{ à } 19^{\circ},5, \quad t = 29^{\circ}, \quad f = 29^{mm},832.$$

Poids de l'azote $= 33,881 \times 0,0012609 = 0^{gr},04272$.

En centièmes :

$$Az = 11,125$$

La moyenne de ces trois résultats est, pour 100 parties

de la matière analysée :

$$Az = 10,777$$

Et la moyenne générale des quatre éléments, pour 100 parties, est, par conséquent :

Carbone.	28,216
Hydrogène.	3,575
Azote.	10,777
Oxygène.	57,432
	100,000

En tenant compte de la formation du nitrate d'ammoniaque, dans la réaction qui détermine la génération de cette matière, et en admettant la formule que M. Pelouze (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, page 2, tome XXIV) attribue à la pyroxyline, savoir :

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 5AzO^{5},$$

la nouvelle substance que j'étudie se formerait, d'après l'équivalence :

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 5AzO^{5} + AzH^{3} + HO$$
$$= AzO^{5}, AzH^{4}O + C^{24}H^{17}O^{17}, 4AzO^{5}.$$

Or, en admettant que $C^{24}H^{17}O^{17}, 4AzO^{5}$ soit la formule de la combinaison analysée, après dessiccation complète à 100 degrés, on trouve que cette formule donne, pour composition centésimale calculée, les nombres suivants :

Carbone.	28,070
Hydrogène.	3,315
Azote.	10,916
Oxygène.	57,699
	100,000

Dosage de l'eau. — La substance nouvelle n'abandonne de l'eau que très-lentement; il faut l'action d'une température de 100 degrés longtemps continuée, pour qu'elle ne

perde plus de son poids, et les analyses précédentes prouvent que cette action ne l'altère pas.

Dans deux expériences, j'ai dosé la quantité d'eau que perdent les substances α et α', et j'ai trouvé pour 100 :

I. Eau.......	1,497
II. Eau........	1,957
Moyenne....	1,727

Cette moyenne, en prenant $H = 1$, représente 9,015 d'eau pour la quantité de matière qu'exprime la formule

$$C^{24} H^{17} O^{17}, 4 Az O^5,$$

c'est-à-dire précisément 1 équivalent d'eau.

La formule de la nouvelle combinaison, à la température de 20 degrés, est donc

$$C^{24} H^{17} O^{17}, 4 Az O^5, HO.$$

Cette formule se traduit aussi bien par les suivantes :

$$\frac{C^{24} H^{18} O^{18}, 4 Az O^4}{2} = C^{12} H^9 O^9, 2 Az O^4 = C^{12} H^9 (Az O^4)^2 O^{11},$$

c'est-à-dire qu'à la température de 20 degrés, elle peut se représenter par la formule du sucre de canne

$$C^{12} H^{11} O^{11},$$

dans laquelle $2 Az O^4$ font fonction de $2 H$. Cependant le nouveau composé se détruisant par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, la première supposition peut paraître plus vraisemblable, car je ne sache pas que d'autres composés nitrés se comportent de la même manière en présence de l'acide chlorhydrique, et je n'ai pas eu le temps de le constater.

Conclusion.

J'ai insisté beaucoup sur l'analyse, parce que j'ai vu que les chimistes sont peu d'accord sur la composition, et en-

core moins sur la constitution moléculaire des composés nitrés qui dérivent de la série des corps qui ont la fécule pour type, et que lorsqu'une substance est telle, qu'on ne peut pas déterminer son équivalent par les méthodes ordinaires, il n'y a pas de meilleur moyen de déterminer cet équivalent, que d'étudier les dérivés, et de chercher les relations qui les rattachent à la combinaison initiale. Or, on ne connaissait pas encore de produits dérivés des combinaisons dont j'ai entrepris l'étude.

Voici les différentes formules qui ont été attribuées à la pyroxyline :

MM.	Schmidt et Hecker........	$C^{24} H^{16} O^{16}, 5 Az O^5$
	Gladstone.............	$C^{24} H^{15} O^{15}, 5 Az O^5$
	Walter Crum...........	$C^{12} H^7 O^7, 3 Az O^5$
	Reuter et Vankerkhoff....	$C^{24} H^{13} O^{13}, 6 Az O^5$
	Ransome..............	$C^{18} H^8 O^{10}, 2 Az O^5$
	Fehling...............	$C^{12} H^{10} O^{10}, 2 Az O^5$
	Zeschemacher et Poret. ..	$C^{12} H^8 O^8, 4 Az O^5$
	Pettenkofer............	$C^{12} H^7 O^{18}, Az O^5$

Ce sont là, certes, des résultats bien disparates; je crois donc qu'il était avantageux d'étudier les produits dérivés de la pyroxyline, et j'aime à croire que le résultat de mon travail confirme la formule que M. Pelouze a assignée à cette substance, formule à laquelle ont conduit d'ailleurs les analyses de M. Florès Domonte et Ménard.

Voici en définitive, et conformément à mes expériences, la formule moléculaire que je propose pour la pyroxyline soluble :

$$C^{24} H^{17} X^4 O^{21}, Az O^5, \quad (X = Az O^4),$$

celle de la nouvelle combinaison desséchée à 20 degrés étant

$$C^{24} H^{17} X^4 O^{21}, HO,$$

et celle de la même substance desséchée à 100 degrés,

$$C^{24} H^{17} X^4 O^{21}.$$

Je terminerai en annonçant à l'Académie que j'ai déjà entrepris quelques expériences sur les produits nitrés insolubles dans l'eau, qui résultent de l'action du mélange sulfurico-nitrique; sur le sucre de canne, le glucose, la dextrine, la gomme, etc.; car il paraît que tous les composés qui se rapprochent de la fécule par leur constitution, sont susceptibles de donner des composés nitrés insolubles dans l'eau, comme la xyloïdine de Braconnot, lorsqu'on les soumet à l'action du mélange des acides nitrique et sulfurique monohydratés; c'est du moins ce qui résulte d'expériences que j'ai tentées sur plusieurs corps soumis à son action, tels que la gomme, le glucose, la dextrine.

SUR LE SOUFRE COMPACTE TRANSPARENT ET SUR L'ACIDE ARSÉNIEUX NITREUX;

PAR M. CH. BRAME.

§ I. — *Soufre compacte transparent.*

C'est encore une question de savoir si le soufre compacte transparent de la nature est à l'état *vitreux amorphe*, ou bien s'il est constitué par un assemblage de macles; du moins n'y a-t-on pas fait apparaître, que je sache, des cristaux préexistants dans la masse.

J'ai fait un assez grand nombre d'expériences pour décider cette question; je vais rapporter les principales.

Première expérience. — On a enfermé dans un flacon à l'émeri un fragment de soufre *vitreux amorphe* de Sicile, avec une quantité de sulfure de carbone pur, insuffisant pour le dissoudre. Après un mois de séjour dans le flacon, à une température de 12 à 15 degrés (M), on a retiré le fragment et on l'a essuyé rapidement. On le trouve alors très-tourmenté à la surface, recouvert d'anfractuosités et de cavités arrondies; mais on y distingue aussi un certain nombre

d'octaèdres à base rhombe, très-nets et non modifiés, dont l'axe principal a une longueur qui va jusqu'à 6 millimètres.

Deuxième expérience. — On détache plusieurs fragments d'un soufre jaune cristallisé (octodécimal) mélangé de soufre *vitreux miellé* de Catholica, et provenant de la collection du Muséum. On renferme pendant un an les fragments détachés dans un bocal à l'émeri, avec une petite quantité de sulfure de carbone; or, parmi les fragments, les uns appartenaient au soufre cristallisé (octodécimal), les autres au *soufre amorphe miellé*. A la surface des uns et des autres (1), sont apparus des octaèdres à base rhombe sans modification, ou basés, ou bien modifiés de diverses manières, soit qu'ils le fussent primitivement, soit qu'ils l'aient été par l'action ultérieure du dissolvant. Les fragments ont conservé leurs couleurs respectives.

Troisième expérience. — On agit comme dans les précédentes; seulement on emploie du soufre compacte transparent, jaune, légèrement verdâtre, et au sulfure de carbone on substitue l'essence de térébenthine pure. Au bout d'un an, la surface des fragments est beaucoup moins tourmentée que dans l'expérience précédente. Il s'y est formé des faces distinctes de gros octaèdres à base rhombe.

Quatrième expérience. — On chauffe pendant plusieurs jours du soufre compacte transparent de Sicile, de manière qu'il soit soumis à l'action d'une température ne dépassant pas 100 degrés, et on lui fait perdre ainsi une partie de sa transparence. Il devient opaque, jaune serin sur divers points. Quelquefois même, l'opacification se fait en bandes parallèles, alternant avec des bandes transparentes (2); c'est un phénomène analogue à celui que présente l'acide *arsénieux vitreux*, par l'action d'une chaleur plus élevée.

(1) C'est une sorte de clivage par la voie humide.

(2) En même temps s'est dégagée une vapeur paraissant blanche, et qui donne un dépôt de vésicules, entremêlé d'une matière particulière en très-petite quantité; cette dernière est rougeâtre.

Cinquième expérience. — Des octaèdres naturels, ou bien provenant de la métamorphose d'utricules ou de vésicules de soufre (cytogénés), sont exposés à l'action de la vapeur d'iode ou bien à celle du mercure, à la température ordinaire; il n'y a pas de résultat apparent (1).

De même, du soufre *compacte transparent* jaune, et une variété du même soufre légèrement verdâtre, ayant été exposés à l'action de la vapeur du mercure et à celle de la vapeur d'iode, pendant un mois et demi à la température de 23 degrés (M), il n'y a pas eu d'action sensible. Or, on a trouvé la densité du soufre *compacte transparent* jaune de Sicile entre 2,06 et 2,0757.

Sixième expérience. — Des aiguilles venant d'une fusion faite il y avait quinze jours, d'une densité égale à 2,0447 et du poids de 23 grammes, ont été exposées dans les mêmes circonstances que les variétés de soufre de l'expérience précédente, à l'action de la vapeur d'iode et à celle de la vapeur de mercure. En trois mois, les aiguilles de la fusion ont pris $0^{gr},0350$ de vapeur de mercure, elles ont acquis la couleur et le brillant métallique du sulfure de plomb. Des aiguilles de fusion anciennes, placées à côté des précédentes, n'ont pas pris de mercure. L'iode a agi comme le mercure, colorant les aiguilles récentes, et ne colorant pas les anciennes. Les aiguilles anciennes, surtout lorsqu'elles sont abritées du contact de l'air libre, sont vernissées et brillantes à la surface.

Septième expérience. — On coule du soufre mou dans l'éther et dans l'essence de térébenthine pure; dans les deux cas, les cristaux obtenus (octaèdres à base rhombe, etc.), sont jaunes et transparents, ou du moins translucides, et demeurent tels après une conservation prolongée. Tandis que le soufre mou, qui peut se conserver à cet état pendant

---

(1) Des octaèdres à base rhombe artificielle, obtenus au moyen du sulfure de carbone, n'ont été que faiblement attaqués, après avoir été placés pendant quinze jours dans les mêmes circonstances.

un mois, surtout en hiver, finit toujours par durcir en devenant blanc et opaque (1).

Huitième expérience.—On scelle à la lampe un tube contenant une solution sulfocarbonique saturée de cristaux de soufre [fils d'octaèdres et aiguilles, obtenus au moyen de la solution d'un soufre, paraissant pur dans de l'essence de térébenthine (rectifiée) à la température de 60 degrés], puis on abandonne la solution à elle-même. Au bout de vingt-quatre heures, il s'y dépose de nombreux cristaux enchevêtrés; on retourne alors le tube de manière à séparer des cristaux le liquide en excès; bientôt se forme, dans celui-ci, du côté de la pointe du tube, une certaine quantité de soufre compacte et transparent. Au bout d'un mois, on remet le tube dans sa première position pour saturer de nouveau la liqueur, et *vice versâ,* de temps en temps. Au bout d'un an, on obtient ainsi une petite masse conique de soufre compacte transparent, de plusieurs centimètres de long, et présentant seulement des indices de cristallisation à la base du cône. En un mot, la petite masse ressemble à un nombre de soufres compactes transparents de la nature.

Neuvième expérience. — On recueille sur des lames de

(1) Lorsque la liqueur est chargée de soufre, et qu'on abandonne six mois et plus, le soufre durci dans cette liqueur, il se dépose sur les fils blanchis, des cristaux qui sont des octaèdres très-aplatis, modifiés sur deux angles, par des facettes semblables à celles de la figure 8, prisme oblique de Mitscherlich (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 164). Il semble qu'il ne faudrait plus à ces cristaux qu'une modification sur les deux autres angles, pour qu'on obtînt ainsi le prisme oblique : or c'est ce qui paraît avoir été obtenu, en abandonnant l'expérience à elle-même pendant plusieurs années. D'ailleurs, ces cristaux sont parfaitement transparents et de la couleur jaune des beaux cristaux naturels. M. Miller, professeur de chimie à King's college, à Londres, sans connaître mes recherches, a obtenu de son côté, m'a-t-il dit, des prismes obliques au moyen de solutions étendues de soufre, dans l'essence de térébenthine. Dans tous les cas, on ne trouve pas trace d'octaèdre dans la poussière des cristaux obtenus de cette manière; j'espère être à même de présenter à l'Académie des cristaux mesurables au goniomètre à réflexion. Cela est devenu nécessaire pour qu'il y ait certitude relativement au système auquel ils appartiennent.

verre, ou bien dans des tubes, le dépôt de la vapeur rouge de soufre (soufre en canon pur ou en fleur) bouillant, et l'on obtient, parmi des produits de configuration variée, un certain nombre de sphéroïdes d'apparence vitreuse. Les sphéroïdes d'apparence vitreuse sont inattaquables par la vapeur d'iode et par celle du mercure à la température ordinaire.

§ II. — *Acide arsénieux.*

L'acide arsénieux vitreux absorbe la vapeur d'iode à la température ordinaire, et prend une couleur marron en devenant opaque. L'acide en partie porcelainisé, et qui présente des bandes vitreuses parallèles, n'absorbe la vapeur d'iode que par ces bandes, si bien que l'iode condensé court à l'intérieur en formant des configurations dendritiques, etc. Au contraire, les portions de la masse, d'apparence laiteuse ou porcelainique, de même que les cristaux proprement dits (octaèdres), ne prennent aucune trace sensible d'iode. Ainsi l'acide arsénieux vitreux se conduit à l'égard de l'iode d'une manière tout à fait opposée à celle du soufre compacte transparent, qui refuse d'absorber la vapeur d'iode. L'acide arsénieux vitreux serait donc une forme particulière de l'acide arsénieux. Cela confirme davantage encore les déductions que j'ai tirées de mes recherches sur la vraie nature des deux formes de l'acide arsénieux *vitreux* et *porcelainique* (1).

Conclusions.

De ce qui précède, je crois pouvoir conclure :

1°. Le soufre naturel *compacte et transparent*, dit *vitreux amorphe*, est constitué par une agrégation d'octaèdres à base rhombe (première, deuxième et troisième expériences).

(1) *Voyez*, sur les différents états de l'acide arsénieux et la forme vitreuse en général, Ch. Brame, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XIX, page 1107.

2°. Ce soufre perd sa transparence par une chaleur insuffisante pour le fondre (quatrième expérience). Mais ce n'est que l'effet du brisement produit par la vapeur qui se dégage.

3°. La densité du soufre compacte transparent naturel est à peu près celle du soufre octaédrique à base rhombe; cette dernière est entre 2,06 et 2,07, d'après MM. Scheerer et Marchand, Ch. Deville et mes propres pesées (cinquième expérience).

4°. Les octaèdres de soufre pur ne sont pas sensibles à l'action de la vapeur d'iode ni à celle de la vapeur de mercure, produite à la température ordinaire. Le soufre compacte transparent n'est pas davantage sensible à l'action de ces vapeurs produites dans les mêmes circonstances.

5°. La couleur jaune et la transparence permanentes à la température ordinaire n'appartiennent qu'au soufre cristallisé.

Le soufre peut rester mou plus ou moins de temps, en devenant blanc et opaque, tandis que les cristaux provenant de la partie dissoute de ce même soufre sont jaunes et transparents (septième expérience), et demeurent tels.

6°. Le soufre compacte transparent de la matière peut être reproduit par la soudure des cristaux artificiels obtenus au moyen du soufre séparé lentement d'une solution dans un tube fermé (huitième expérience).

7°. Le soufre compacte transparent n'est produit, au moyen du dépôt des vapeurs de soufre, que par exception. Cependant, lorsqu'il se produit de cette manière, la vapeur d'iode et celle de mercure le respectent, de même que le soufre compacte transparent de toute autre origine.

8°. Les cristaux provenant d'une fusion faite depuis quinze jours, par leurs propriétés chimiques comme par leur densité, se rapprochent du soufre mou incomplétement durci. Avec le temps, il se rapproche par des propriétés inverses du soufre cristallisé et du soufre compacte et transparent. De plus,

ils acquièrent un caractère physique qui montre également leur analogie avec ces derniers : c'est le vernis de la surface que prennent, avec le temps, les aiguilles de la fusion.

9°. L'action de la vapeur d'iode sur l'acide arsénieux vitreux, à l'exclusion des cristaux et de l'acide porcelainique, me semble fournir un caractère de plus pour montrer que ce dernier est cristallisé et que le premier est dans un état particulier (vitreux).

En résumé, l'acide arsénieux vitreux et l'acide cristallisé sont isomériques, c'est-à-dire à deux états différents; au contraire, le soufre *cristallisé naturel* et le soufre dit *vitreux amorphe*, sont dans le même état. La seule différence qui paraisse exister entre ces derniers, c'est que les cristaux de soufre naturel se seraient formés à la pression ordinaire, et le soufre compacte transparent sous une pression plus forte, qui aurait agrégé, soudé et confondu des cristaux identiques avec les premiers.

Par conséquent, le nom qui paraît le mieux convenir au soufre dit *vitreux amorphe*, serait celui de *soufre cristallisé compacte transparent*.

Je propose, pour abréger, de l'appeler *soufre compacte transparent*, comme je l'ai fait moi-même dans ce Mémoire.

SUR LE BICHLORHYDRATE D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Préparateur de Chimie au Collége de France.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 15 novembre 1852.

L'essence de térébenthine et l'essence de citron possèdent la même composition; elles se ressemblent à la fois par la plupart de leurs propriétés physiques et par leurs affinités chimiques. Toutes deux donnent naissance à un hydrate

cristallisé, toutes deux fournissent des combinaisons chlorhydriques cristallisées. Seulement, et c'est là jusqu'ici au point de vue chimique, la différence fondamentale de ces deux carbures, le composé produit par l'essence de térébenthine directement saturée par l'acide chlorhydrique gazeux, renferme 1 équivalent d'acide pour 1 équivalent d'essence, c'est un monochlorhydrate, $C^{20}H^{16}.HCl$; tandis que le composé produit par l'essence de citron renferme 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'essence, c'est un bichlorhydrate, $C^{20}H^{16}.2HCl$. D'où l'on a conclu que l'essence de citron possède une capacité de saturation double de celle de l'essence de térébenthine.

Cette différence n'est pas essentielle : si l'on change les conditions de la saturation de l'essence de térébenthine, on obtient le plus souvent le bichlorhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}.2HCl$, en tout semblable à celui de l'essence de citron et à celui que M. Deville a préparé avec l'hydrate d'essence de térébenthine.

Le procédé qui fournit ces cristaux en plus grande abondance est le suivant : On prépare une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique; on dépose à sa surface une couche d'essence de térébenthine de quelques millimètres d'épaisseur, et l'on abandonne le tout dans un flacon fermé. Après une semaine, on agite vivement et l'on répète de temps à autre cette agitation. Au bout d'un mois environ, l'essence s'est remplie de cristaux minces et nacrés. Ces cristaux possèdent l'aspect, l'odeur, la fusibilité de 42 à 44 degrés, et, en un mot, les diverses propriétés physiques du bichlorhydrate d'essence de citron. Ils n'ont pas non plus de pouvoir rotatoire. Après les avoir égouttés et fortement comprimés, je les ai analysés.

I. $0^{gr},2965$ de matière ont fourni 0,6065 d'acide carbonique et 0,240 d'eau.

II. $0^{gr},325$ de matière ont fourni 0,433 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

Cl	33,0
C	55,8
H	9,0

La formule

$C^{20}H^{16}.2HCl$

exige :

Cl	33,98
C	57,41
H	8,61

Le liquide au sein duquel ces cristaux se sont formés, abandonné à l'air libre dans une capsule, en fournit une nouvelle proportion. Ce liquide contient d'ailleurs simultanément du camphre artificiel que l'on peut isoler par l'acide nitrique fumant (1).

L'essence de citron, soumise au même traitement, se change en une masse cristalline de bichlorhydrate imprégné d'un peu de liquide.

On peut encore préparer autrement le bichlorhydrate d'essence de térébenthine. Il suffit, pour cela, de dissoudre l'essence dans l'alcool, l'éther ou l'acide acétique cristallisable, et de saturer cette dissolution par l'acide chlorhydrique gazeux. L'opération terminée, on précipite par l'eau. Dans les trois cas, on obtient un composé liquide. Ce liquide, abandonné dans une capsule à l'air libre, donne naissance, en quelques heures, à des cristaux de bichlorhydrate; au bout d'une semaine, ce composé reste seul et sec dans la capsule.

Après avoir préparé avec l'essence de térébenthine du bichlorhydrate, j'ai cherché à obtenir avec l'essence de citron du monochlorhydrate ou camphre artificiel. Ce composé semble se trouver souvent en petite quantité dans

(1) J'ai souvent eu recours à l'acide nitrique fumant pour isoler le camphre artificiel contenu dans un liquide. Ce composé, en effet, est à peine attaqué par l'acide nitrique qui détruit complétement tous les autres chlorhydrates. On opère dans une cornue tubulée ; l'attaque est très-vive ; le camphre artificiel se sublime dans le col et dans le récipient.

les liquides qui accompagnent le bichlorhydrate d'essence de citron après la saturation : ces liquides, en effet, contiennent un peu moins de chlore que ce composé d'après toutes les analyses. J'ai vu de plus que l'acide nitrique fumant y accuse quelquefois des traces d'une matière cristalline semblable au camphre artificiel. En saturant l'essence de citron dissoute soit dans l'acide acétique, soit dans l'alcool mêlé d'acide sulfurique, puis traitant par l'acide nitrique, j'ai obtenu parfois quelques décigrammes d'une substance chlorée cristalline, volatile sans décomposition, fusible au-dessus de 100 degrés, possédant l'odeur, la ténacité, la cristallisation, les divers caractères du camphre artificiel. Cette substance se combine de même avec le bichlorhydrate en le liquéfiant. Sa préparation est difficile, car elle paraît se produire seulement en faible proportion et d'une manière accidentelle ; de plus, les vapeurs nitreuses entraînent presque en totalité ces cristaux éminemment sublimables. Je n'ai pu les obtenir d'une manière régulière ni en quantité suffisante pour les analyser.

Tandis que l'essence de citron paraît éminemment apte à produire du bichlorhydrate, et donne presque constamment naissance à ce composé, il existe un carbure isomère qui produit, au contraire, du camphre artificiel dans presque toutes les circonstances. Ce corps, c'est le camphène, carbure inactif obtenu en décomposant par la chaux le camphre artificiel d'essence de térébenthine. Tandis que l'action de l'acide chlorhydrique fumant transforme l'essence de térébenthine en bichlorhydrate au bout de quelques semaines, le camphène, par cette action, se change en moins d'une heure en camphre artificiel imprégné d'un peu de liquide. Le camphène semble donc avoir retenu quelque chose du groupement dont il dérive, et tendre de préférence à reformer un groupement pareil, au moins en tant que composé chimique (1).

(1) De même que les carbures naturels, le camphène donne naissance à de

Les deux composés, $C^{20}H^{16}.HCl$ et $C^{20}H^{16}.2HCl$, ne sont pas les seules combinaisons d'essence de térébenthine et d'acide chlorhydrique que l'on puisse obtenir ; en effet, le liquide formé en saturant l'essence préalablement dissoute soit dans l'acide acétique, soit dans l'alcool, ce liquide, dis-je, présente une composition définie : c'est un chlorhydrate sesquicarburé, $3C^{10}H^{8}.2HCl$. En effet, diverses préparations le fournissent avec cette composition constante.

I. Liquide fourni par l'essence de térébenthine française dissoute dans l'alcool, puis saturée par l'acide chlorhydrique.

1gr,082 de matière ont donné 1,121 de chlorure d'argent.

II. Liquide fourni par l'essence de térébenthine anglaise dissoute dans l'alcool, etc.

0gr,6175 de matière ont donné 0,641 $\frac{1}{4}$ de chlorure d'argent.

III. Liquide fourni par l'essence de térébenthine française dissoute dans l'acide acétique cristallisable, etc.

0gr,384 de matière ont donné 0,3775 de chlorure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.
Cl....	25,6	25,7	24,3

La formule

$$3C^{10}H^{8}.2HCl$$

exige :

Cl........ 25,5

Ces divers liquides sont-ils des composés uniques, d'une seule pièce, $3C^{10}H^{8}.2HCl$, semblables au chlorhydrate d'essence de cubèbe, ou bien résultent-ils de l'union des deux chlorhydrates fondamentaux :

$$2(3C^{10}H^{8}.2HCl) = C^{20}H^{16}.2HCl + 2(C^{20}H^{16}.HCl)?$$

l'hydrate cristallisé, comme je l'ai constaté. Je n'ai pu réussir à obtenir ce carbure à froid au moyen de la pile. J'ai agi avec 40 éléments sur une solution alcoolique de camphre artificiel rendue conductrice par de la potasse. Après quinze à seize heures de courant, la décomposition était tout à fait nulle.

Divers faits me paraissent rendre la dernière hypothèse très-probable :

1°. Abandonnés à l'air libre, ces liquides déposent du bichlorhydrate, $C^{20}H^{16}.2HCl$, qui finit par rester seul et sec dans la capsule. Il est probable qu'il préexiste, et que le monochlorhydrate de la formule ci-dessus, plus volatil que l'autre partie du composé, a disparu le premier.

2°. La potasse alcoolique, chauffée à 100 degrés avec ces liquides, les attaque rapidement; mais, même après un contact de trente à quarante heures en vase clos, elle n'en décompose qu'une partie. Or le bichlorhydrate pur est complétement décomposé en quelques heures, tandis que le camphre artificiel et le monochlorhydrate liquide, pris isolément, restent à peu près indécomposés dans ces conditions. Nous trouvons donc ici deux périodes distinctes dans l'action de la potasse, signe probable de la dualité du composé.

3°. Le camphre artificiel se combine avec le bichlorhydrate en le liquéfiant, ce qui démontre l'existence de composés de l'ordre de ceux que nous discutons.

4°. Le liquide obtenu par l'intermédiaire de l'acide acétique cristallisable, traité par l'acide nitrique fumant, abandonne du camphre artificiel en abondance. On peut donc en extraire à volonté les deux chlorhydrates, l'un par exposition à l'air, l'autre par l'acide nitrique. Ce liquide me semble identique avec la combinaison de bichlorhydrate et de camphre artificiel, que l'on peut obtenir par synthèse. Il cristallise vers 0 degré.

Les deux autres liquides ne se solidifient pas à —12 degrés; ils ne renferment pas de camphre artificiel, mais, sans doute, du chlorhydrate liquide. Tous deux sont lévogyres.

On le voit, d'après ces expériences, la quantité d'acide chlorhydrique absorbée par l'essence de térébenthine varie avec la manière dont cette absorption se fait. Plus elle est ralentie, plus l'essence absorbe d'acide chlorhydrique.

Opère-t-on avec l'essence et le gaz directement; c'est le monochlorhydrate qui se produit. Interpose-t-on un dissolvant mixte, l'essence se partage entre les deux chlorhydrates, un tiers absorbe jusqu'à 2 équivalents d'acide. Enfin la saturation a-t-elle lieu en quelques semaines au moyen d'une solution aqueuse saturée d'acide, solution qui ne dissout ni l'essence ni ses chlorhydrates; alors la plus grande partie de l'essence passe à l'état de bichlorhydrate.

Cette transformation se fait de prime abord, car le monochlorhydrate, une fois produit, n'est plus susceptible d'absorber un nouvel équivalent d'acide. Pour vérifier ce fait, j'ai abandonné pendant plusieurs mois au contact de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée, le monochlorhydrate soit cristallisé (camphre artificiel), soit liquide: le second ne s'est pas solidifié et n'est pas devenu apte à fournir du bichlorhydrate par évaporation spontanée; le premier ne s'est pas liquéfié et n'a subi aucune variation dans son pouvoir rotatoire.

Ces faits nous montrent que l'essence de térébenthine et l'essence de citron peuvent absorber toutes deux 2 équivalents d'acide chlorhydrique. Seulement le terme ultime de la saturation est atteint du premier coup avec l'essence de citron, tandis qu'il faut passer par un détour avec l'essence de térébenthine. Cette différence me paraît liée à la stabilité relative des molécules de ces deux essences. En effet, l'essence de citron, comme je l'ai observé, n'est pas modifiée par une surchauffe de quelques heures à 300 degrés; les acides organiques faibles, tels que l'acide tartrique, l'acide citrique, n'agissent pas sur elle après trente heures de contact à 100 degrés; tandis que, dans ces conditions, l'essence de térébenthine s'altère isomériquement; c'est donc une molécule moins stable. Peut-être a-t-elle plus de tendance à se modifier isomériquement qu'à entrer en combinaison directe. Dans le cas présent, il semble que, saturée par l'acide chlorhydrique, elle arrive à des états permanents plutôt que l'essence de citron; qu'elle s'arrête tout d'abord

à des combinaisons moins intimes et moins complètes. Je dis moins intimes, parce que, dans le camphre artificiel, les propriétés de l'essence de térébenthine n'ont pas aussi complétement disparu que dans le bichlorhydrate. Le camphre artificiel, en effet, a conservé un pouvoir rotatoire analogue à celui de l'essence qui l'a formé; dans le bichlorhydrate, au contraire, ce caractère s'est évanoui.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les principes immédiats que renferment les plantes de la famille des Rubiacées; par M. Rochleder (1).

Dans les dernières années, M. Rochleder, assisté de quelques-uns de ses élèves, a publié une série de Mémoires sur les principes immédiats que renferment différentes plantes de la famille naturelle des Rubiacées. Déjà nous avons communiqué les résultats auxquels il est arrivé relativement à la composition de la garance (2). Le Mémoire qu'il vient de publier, et dans lequel il résume en quelque sorte les recherches qui ont été faites, tant par lui-même que par MM. Hlasiwetz, Schwarz et Willigk, nous fournit naturellement l'occasion de compléter l'exposé de cet ensemble de travaux, qui paraissent avoir été faits d'une manière consciencieuse, et d'après un plan arrêté depuis longtemps.

Le café (semence du *Coffea arabica*) renferme, indépendamment d'une certaine quantité de sucre, de graisse et de légumine, de l'acide cafétannique, de l'acide viridique (3), de l'acide citrique et de la caféine.

La racine d'ipécacuanha (*Cephaëlis ipecacuanha*) ren-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, tome VII, page 64.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 373.

(3) L'acide viridique est l'acide chlorogénique de M. Payen. M. Rochleder

ferme, d'après M. Willigk, de l'acide ipécacuanhique, de l'acide pectique, de la gomme, de l'amidon, et une petite quantité de matière grasse et d'émétine.

L'acide ipécacuanhique est un acide tannique particulier, dont M. Willigk (1) représente la composition par la formule

$$C^{14}H^{9}O^{7} = C^{14}H^{8}O^{6}, HO.$$

La racine de *Chiococca racemosa* renferme de l'acide cafétannique, de l'acide caïncique et de l'émétine (?). On sait que l'acide caïncique a été découvert par MM. Pelletier et Caventou. Il cristallise en petites aiguilles incolores et soyeuses. MM. Rochleder et Hlasiwetz (2) expriment sa composition par la formule

$$C^{16}H^{13}O^{7}.$$

M. Liebig avait déduit de ses analyses la formule

$$C^{8}H^{7}O^{4}.$$

L'écorce de *Portlandia grandiflora* (*China nova Xauxa*) renferme, d'après M. Hlasiwetz (3), de l'acide quinovatannique, du rouge quinovique, de la gomme, de l'acide quinique et de l'acide quinovique. L'acide quinovatannique est isomérique, d'après M. Hlasiwetz, avec l'acide cafétannique. Il possède la propriété curieuse de se dédoubler, sous l'influence de l'acide sulfurique, en sucre et en rouge quinovique. M. Hlasiwetz exprime la composition de l'acide quinovatannique et celle du rouge quinovique par les formules

$$C^{14}H^{8}O^{7} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{6}O^{5}.$$

---

lui avait d'abord attribué la formule

$$C^{16}H^{9}O^{8},$$

tandis que M. Payen exprime sa composition par la formule

$$C^{14}H^{8}O^{8}.$$

(*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 300, et t. LXVI, p. 38.)

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LI, page 426.

(2) *Journal für praktische Chemie*, tome LI, page 415.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, tome III, page 129.

On voit que la seconde formule ne diffère de la première que par les éléments de $C^2 H^2 O^2 = \frac{1}{6}(C^{12} H^{12} O^{12})$.

Quant à l'acide quinovique, découvert par M. Winkler, et auquel M. Schnedermann avait attribué la formule

$$C^{38} H^{30} O^{10},$$

l'auteur représente sa composition par la formule

$$C^{12} H^9 O^3.$$

Il admet que cet acide est identique avec l'acide quiococcique, résultant de la décomposition de l'acide caïncique.

L'écorce de *Cinchona scrobiculata* renferme de l'acide quinotannique, du rouge quinique, de l'acide quinique, de l'acide quinovique, de la cinchonine, de la cinchotine et de la quinine.

L'acide quinotannique, isolé d'abord par Berzelius, renferme, d'après M. Schwarz (1), $C^{14} H^8 O^9$. A l'état de pureté, c'est une masse jaune, poreuse, boursouflée, qui attire l'oxygène avec une grande avidité.

Le rouge quinovique se présente, à l'état de pureté, sous la forme d'une masse d'un brun de chocolat, presque insoluble dans l'eau, et qui se dissout, en leur communiquant une couleur rouge foncée, dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Séché à 100 degrés, ce corps renferme, d'après l'analyse de M. Schwarz, $C^{12} H^2 O^7$ (2).

M. Hlasiwetz désigne sous le nom de *cinchotine* (3), un alcaloïde qu'il a découvert dans certains échantillons de cinchonine du commerce. Quand on fait cristalliser cette cinchonine dans l'alcool, on obtient une eau mère qui dépose, au bout de quelque temps, de beaux cristaux rhomboïdaux. On peut les purifier facilement, en les dissolvant dans l'éther, dans lequel la cinchonine est insoluble. M. Hlasiwetz déduit de ses analyses du nouvel alcaloïde et de celles de son sel double de platine, la formule

$$C^{20} H^{12} Az O^2.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LVI, page 79.
(2) *Journal für praktische Chemie*, tome LVI, page 84.
(3) *Journal für praktische Chemie*, tome LI, page 410.

C'est, comme on voit, la formule que M. Liebig a proposée pour la quinine. Cette formule exprime aussi, d'après M. Heiningen, la composition d'un alcaloïde cristallisable que renferme la quinoïdine du commerce, et que ce chimiste a désigné sous le nom de *quinine* β.

L'herbe de l'*Asperula odorata* (petit muguet) renferme, d'après M. Schwarz (1), de l'acide aspertannique, de l'acide rubichlorique (2), de l'acide citrique, de la coumarine et de la catéchine (?). L'auteur décrit l'acide aspertannique comme une masse amorphe, colorée en brun, d'une saveur astringente et légèrement acide, très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et attirant avec avidité l'oxygène et l'humidité de l'air. Séché à 100 degrés, il renferme, d'après les analyses de M. Schwarz,

$$C^{14}H^{9}O^{9} = C^{14}H^{8}O^{8}, HO.$$

Dans l'herbe de *Rubia tinctorum* (garance), on a trouvé de l'acide rubitannique (3), de l'acide citrique et de l'acide rubichlorique. L'acide rubitannique renferme, d'après les analyses de M. Willigk, $C^{28}H^{23}O^{25} = 2(C^{14}H^{11}O^{12}) + HO$.

La racine de *Rubia tinctorum* renferme de l'acide rubichlorique, de l'acide citrique, de l'acide rubérythrique, de l'acide pectique, de l'alizarine, de la purpurine et du sucre. L'acide rubérythrique est la substance qui possède, d'après M. Rochleder, la propriété curieuse de se dédoubler sous l'influence des acides et des alcalis en alizarine et en sucre (4).

M. Anderson (5) a examiné, il y a quelques années, une plante de la famille des Rubiacées, la *Morinda citrifolia*, qu'on emploie comme matière tinctoriale dans les Indes.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, tome IV, page 333.
(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 359.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, t. VI, p. 340.
(4) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 375.
(5) *Journal für praktische Chemie*, tome XLVII, page 431.

Il a trouvé dans la racine de cette plante une matière colorante jaune, qu'il a nommée *morindine*, et qui, par l'action de l'acide sulfurique et par la distillation sèche, se transforme en une autre matière colorante, la morindone. Après avoir comparé attentivement les propriétés de la morindine avec celles de l'acide rubérythrique, M. Rochleder arrive à cette conséquence, que ces deux substances sont probablement identiques (1). Les analyses de ces deux matières s'accordent d'ailleurs assez bien. La morindine, séchée à 100 degrés, renferme 55,42 pour 100 de carbone et 5,11 pour 100 d'hydrogène, et l'acide rubérythrique, seulement 54,53 pour 100 de carbone et 5,10 pour 100 d'hydrogène. La différence de 0,89 pour 100 dans le chiffre du carbone peut provenir de ce que la morindine, qui a donné à l'analyse ce léger excès de charbon, renfermait une petite quantité de morindone. Cette dernière substance, M. Rochleder la regarde comme identique avec l'alizarine. En effet, la morindone et l'alizarine se rapprochent beaucoup par leurs propriétés et leur composition. L'alizarine hydratée $C^{20}H^{7}O^{7} = C^{20}H^{6}O^{6} + HO$ doit renfermer 65,57 pour 100 de charbon et 8,83 pour 100 d'hydrogène, et M. Anderson a trouvé dans la morindone, carbone 85,81 et hydrogène 40,0 pour 100.

L'herbe de *Galium verum* renferme de l'acide galitannique, de l'acide rubichlorique et de l'acide citrique. Ces deux dernières substances ont aussi été rencontrées avec de petites quantités d'acide tannique dans l'herbe de *Galium aparine*.

On voit, par ce qui précède, que les plantes de la famille des Rubiacées qui ont été examinées jusqu'à présent, renferment une série d'acides tanniques qui possèdent les propriétés suivantes : leur solution aqueuse est colorée en vert par le sesquichlorure de fer; sous l'influence de la potasse,

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LVI, page 85.

ils absorbent l'oxygène de l'air, en devenant bruns ; ils renferment 14 équivalents de carbone, 8 équivalents d'hydrogène, et un nombre d'équivalents d'oxygène variant de 6 à 10. Sous l'influence de la chaleur ou de divers réactifs, ils perdent les éléments de C^2H^2, et se transforment en un produit renfermant 12 équivalents de carbone et 6 équivalents d'hydrogène. Ces acides forment la série suivante :

Acide ipécacuanhique	$C^{14}H^8O^6$ (1);
Acide cafétannique	$C^{14}H^8O^7$;
Acide quinovatannique....	$C^{14}H^9O^7$;
Acide aspertannique	$C^{14}H^8O^8$;
Acide rubitannique	$C^{14}H^8O^9$;
Acide quinotannique......	$C^{14}H^8O^9$;
Acide galitannique........	$C^{14}H^8O^{10}$.

L'acide cafétannique se transforme, par la distillation sèche, en pyrocatéchine $C^{12}H^6O^4$, en charbon et en eau (?).

L'acide quinovotannique se transforme, sous l'influence des acides, en rouge quinovique $C^{12}H^6O^5$ et en sucre.

L'acide aspertannique se transforme, sous l'influence des acides, en un corps de la formule

$$C^{12}H^6O^6.$$

---

(1) Il est probable que ces formules n'expriment pas le véritable équivalent de ces acides tanniques. Il résulte, en effet, des expériences de M. Strecker que l'acide tannique ordinaire (quercitannique) se dédouble, sous l'influence des acides, en acide gallique et en sucre, et que son équivalent, plus élevé qu'on le pensait jusqu'à présent, se représente par la formule

$$C^{40}H^{18}O^{26}.$$

D'un autre côté, M. Rochleder a trouvé lui-même que l'acide quinovatannique peut se dédoubler en rouge quinovique et en sucre, et il est très-probable que l'acide quinotannique donnera, dans les mêmes circonstances, du rouge quinique et du sucre, et que les autres acides de la série précédente pourront éprouver des transformations analogues. L'équivalent de ces acides doit donc être plus élevé que ne l'admet M. Rochleder, et pourra sans doute se déduire de l'étude attentive de leurs métamorphoses d'une manière plus naturelle et plus sûre que de l'analyse de sels de plomb complexes et mal définis. A. W.

L'acide quinotannique forme, en se décomposant à l'air, du rouge quinique $C^{12}H^{7}O^{7}$.

M. Rochleder croit pouvoir conclure de l'ensemble de ces recherches, que les plantes appartenant à une même famille se rapprochent, non-seulement par les caractères extérieurs de forme et de structure, mais encore par une certaine analogie dans leur composition chimique. Les plantes appartenant à des groupes naturels, s'ils ne renferment pas des principes immédiats absolument identiques, renferment au moins des substances analogues. A ce point de vue, les résultats les plus généraux des recherches dont nous venons de rendre compte, ont été groupés par M. Rochleder de la manière suivante (1) :

Principes immédiats renfermés dans les plantes de la famille des Rubiacées.

I. PRINCIPE CARACTÉRISTIQUE.	II. PRINCIPE CARACTÉRISTIQUE.	III. PRINCIPE CARACTÉRISTIQUE.
I. — ÉTOILÉES.		
Acide tannique de la formule $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6} \\ C^{2}H^{2} \end{matrix}\right\} O^{n}$; $n = 8$ ou 9 ou 10.	Acide rubichlorique : $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6} \\ C^{2}H^{2} \end{matrix}\right\} O^{9}$.	Acide citrique : $C^{12}H^{8}O^{12}$.
II. — CINCHONACÉES.		
Acide tannique de la formule $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6} \\ C^{2}H^{2} \end{matrix}\right\} O^{n}$; $n = 7$ ou 9.	Acide quinique : $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6} \\ C^{2}H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}$.	Acide quinovique : $C^{12}H^{9}O^{3}$.
III. — COFFÉACÉES.		
Acide tannique de la formule $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6} \\ C^{2}H^{2} \end{matrix}\right\} O^{n}$; $n = 6$ ou 7.	»	Acide citrique : $C^{12}H^{8}O^{10}$; ou Acide quinovique : $C^{12}H^{9}O^{3}$; ou Gomme fécule : $C^{12}H^{10}O^{10}$.

(1) *Journal für praktische Chemie,* tome LVI, page 94.

Nouvelles observations sur les Substances albuminoïdes ; par M. Panum. (Communiqué par l'auteur.)

Le point de départ des recherches de M. Panum a été la substance albuminoïde qui se précipite lorsque le sérum du sang, étendu de 6 à 8 fois son volume d'eau, est neutralisé par l'acide acétique. Cette matière, signalée dans le sang par MM. Panum, Scheerer, Natalis Guillot et F. Leblanc, et que ces derniers observateurs regardent comme identique avec la caséine du lait, possède, d'après l'auteur, les caractères suivants : Récemment précipitée, elle se dissout facilement dans l'eau froide et dans l'eau chaude, même lorsqu'elle a été soigneusement débarrassée de l'acide qui a servi à sa précipitation. Elle perd cette solubilité par l'action prolongée de l'air et par la dessiccation.

Elle se dissout dans l'acide acétique, et, chose remarquable, lorsqu'on ajoute un sel neutre à cette dissolution, on obtient un précipité abondant formé par une substance albuminoïde. Le sel ammoniac, le chlorure de calcium, l'acétate de soude, le phosphate de soude, le sulfate de magnésie, forment des précipités abondants dans la dissolution acétique de la caséine du sérum.

M. Panum n'a pas tardé à s'apercevoir que la caséine du sérum n'est pas la seule substance qui possède la propriété dont il s'agit. Les solutions de toutes les substances albuminoïdes dans l'acide acétique sont précipitées par des sels neutres. On observe ce caractère non-seulement avec l'albumine soluble par exemple, avec le blanc d'œuf additionné d'acide acétique ou phosphorique, mais encore avec les solutions de toutes les substances albuminoïdes dans les acides. Si l'on dissout de la fibrine, par exemple, dans la potasse, et que l'on ajoute à cette solution de l'acide acétique et de l'acide phosphorique jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se redissolve dans l'excès d'acide, on obtient une liqueur qui est précipitée en flocons blancs par

des sels neutres, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, l'acétate de soude, le phosphate de soude, le sulfate de magnésie, etc. Le précipité se forme mieux lorsque la liqueur acide a été chauffée préalablement, et refroidie avant l'addition du sel neutre.

Réciproquement, lorsqu'on ajoute à une solution d'albumine du sérum ou d'albumine du blanc d'œuf, une quantité suffisante de sel marin ou d'un autre sel neutre, on obtient une liqueur précipitable par les acides phosphorique, acétique, tartrique, oxalique, lactique, etc.

Dans les deux cas, que l'on ajoute d'abord un sel neutre, puis l'acide, ou l'acide d'abord et le sel neutre ensuite, la précipitation de la substance albuminoïde est tellement complète, que la liqueur filtrée ne précipite plus, ni par le prussiate de potasse, ni par l'acide nitrique, ni par l'ébullition.

L'auteur fait remarquer que M. Melsens a fait connaître des faits analogues (1), et qu'il en a tiré cette conséquence, que la substance décrite sous le nom de *caséine du sérum* est identique avec la matière albuminoïde que l'acide acétique précipite de solutions albumineuses renfermant des sels.

M. Panum n'admet pas cette identité. La substance que l'acide acétique précipite du sérum étendu d'eau, et qu'il nomme *caséine du sérum,* possède, en effet, des propriétés différentes de celles qui caractérisent la matière albuminoïde précipitée par les acides acétique, phosphorique, etc., sous l'influence des sels neutres. En effet, la caséine du sérum, insoluble dans l'eau pure, se dissout dans les solutions salines, tandis que la matière albuminoïde précipitée par les acides de dissolutions albumineuses, riches en sels, est insoluble dans les solutions salines, et se dissout facilement dans l'eau pure, même lorsqu'elle a été débarrassée avec soin de l'acide adhérent. Seulement, elle perd sa solubilité dans l'eau froide ou chaude par l'action de l'air atmosphérique,

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, octobre 1851.

par la dessiccation et lorsqu'elle est chauffée avec des dissolutions salines.

M. Lieberkühn a publié récemment quelques observations qui paraissent se rattacher aux faits précédents. Le blanc d'œuf étendu d'eau ou le sérum du sang, lorsqu'on y ajoute une quantité déterminée de certains acides, se prennent déjà à froid en une gelée incolore, qui se liquéfie à chaud comme la gélatine et se prend de nouveau en masse par le refroidissement. Cet effet singulier est produit, en général, par les acides qui ne précipitent pas l'albumine, comme les acides acétique, phosphorique, etc. La solution aqueuse de cette gelée reste parfaitement transparente par l'ébullition, et est précipitée par les sels neutres. Cette dernière propriété conduit à supposer que la matière gélatineuse dans laquelle se transforme l'albumine soluble par l'action de certains acides, est identique avec la matière albuminoïde que les mêmes acides précipitent de solutions albumineuses additionnées de sels.

La facilité avec laquelle les dissolutions des substances albuminoïdes dans les acides précipitent par les sels, dépend non-seulement de la concentration des solutions, mais encore de la température. Voici, à cet égard, quelques observations fort curieuses. De l'albumine du sérum coagulé par la chaleur a été dissoute dans de la potasse très-étendue précipitée par l'acide acétique, et le précipité a été dissous dans un excès d'acide acétique. Cent volumes de cette dissolution ont été mélangés avec 100 volumes d'une solution assez concentrée de sulfate de magnésie. Il s'est formé aussitôt un abondant précipité, la température étant de 19 degrés. Les mêmes liqueurs ayant été mélangées dans les mêmes proportions le lendemain, où le thermomètre ne marquait que 13 degrés, il ne se forma pas de précipité. La liqueur chauffée graduellement se troubla à 15 ou 16 degrés; à 19 degrés, le précipité avait augmenté, et à 32 degrés il s'était formé des flocons très-denses. Cent parties de la

dissolution albumineuse acide ayant été mélangées avec 16 parties de la solution magnésienne, le trouble ne se manifesta qu'à 32 degrés, et les flocons ne se formèrent qu'à 55 degrés.

M. Panum a observé des phénomènes analogues en mélangeant avec une solution d'albumine dans l'acide phosphorique, avec 1, 6, 8 ou 10 parties d'une solution de sel marin.

Un mélange de 100 parties de la solution phosphorique avec 1 partie de solution de sel, ne troubla pas à l'ébullition. Avec 6 parties de solution saline, la liqueur se troubla à 50 degrés, avec 8 parties à 27 degrés, et avec 10 parties déjà à 19 degrés.

L'albumine du blanc d'œuf, la caséine du sérum, la fibrine forment avec l'acide acétique ou l'acide phosphorique des solutions qui se comportent, en général, comme on vient de l'indiquer; elles sont précipitées par différents sels à des températures variables, suivant la concentration des liqueurs.

L'albumine du blanc d'œuf, coagulée et redissoute dans un acide, exige, toutes choses égales d'ailleurs, une plus grande quantité de sel ou une température plus élevée, pour se précipiter, que l'albumine du sérum.

On le voit, une augmentation dans la proportion de sel, ou une élévation dans la température, sont deux conditions qui peuvent se suppléer en quelque sorte dans la formation de ces précipités.

Quant aux matières albuminoïdes qui se précipitent dans ces circonstances sous l'influence de la chaleur, il est difficile d'admettre à priori qu'elles soient identiques entre elles ou avec les matières primitivement dissoutes dans les acides acétique ou phosphorique. Ces matières ont néanmoins un certain nombre de propriétés communes. Soigneusement débarrassées de l'eau mère saline, elles se dissolvent dans l'eau pure, et cette dissolution paraît s'effectuer d'autant

plus aisément, que la température de la coagulation a été moins élevée. Les dissolutions obtenues ne sont pas coagulées par la chaleur. Lorsqu'elles n'ont pas eu le temps de s'altérer à l'air, les substances précipitées par les sels de solutions albuminoïdes acides se dissolvent dans un excès de ces acides, pourvu que l'eau mère saline ait été éloignée. L'alcool même les dissout dans certaines circonstances, tantôt à froid, tantôt à l'aide de la chaleur; dans d'autres cas, on remarque qu'ils sont insolubles dans l'alcool. Leur solution aqueuse est précipitée par certains sels, par exemple par le ferrocyanure de potassium. Le précipité est soluble dans un excès de ce réactif, qui, comme on sait, ne précipite les dissolutions d'albumine qu'autant qu'on y ajoute de l'acide acétique, le précipité étant d'ailleurs insoluble dans un excès de réactif.

L'auteur indique encore d'autres propriétés qui caractérisent d'une manière plus ou moins nette les substances qui sont précipitées par les sels dans les solutions acides des substances albuminoïdes, ou celles que les acides précipitent dans les solutions albumineuses chargées de différents sels. Ne pouvant pas le suivre dans l'exposé des détails dans lesquels il entre à cet égard, nous nous contenterons d'indiquer le résultat général auquel il arrive. Il admet que ces substances constituent des espèces distinctes, résultant d'une véritable altération moléculaire des substances albuminoïdes primitives qui leur ont donné naissance. Il désigne sous le nom d'*acidalbumine* la substance dans laquelle l'albumine se transforme, d'après lui, sous la double influence d'un acide et d'un sel.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le mouvement des liquides qui s'observe dans le circuit traversé par un courant voltaïque; par M. Wiedemann (1).

Présenté à l'Académie des Sciences de Berlin, le 25 mars 1852.

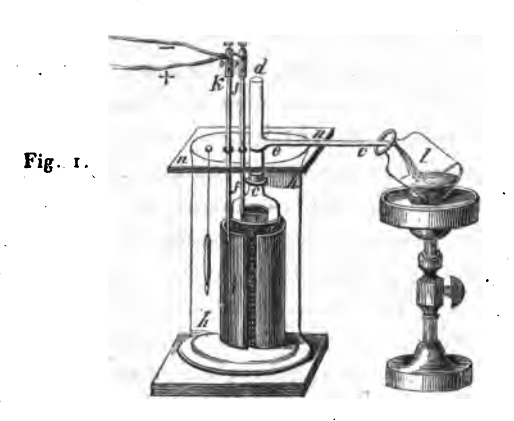
Le phénomène observé autrefois par Porret, et désigné par quelques physiciens sous le nom d'*endosmose électrique*, est demeuré jusqu'ici assez mal connu, malgré des observations intéressantes, mais isolées. M. Wiedemann l'a envisagé sous un nouveau point de vue, qui paraît de nature à éclaircir beaucoup la question. Au lieu de chercher des explications, toujours aussi vagues qu'incertaines, il s'est demandé si la propriété de transporter les liquides du pôle positif au pôle négatif ne serait pas une propriété essentielle et primitive des courants, au même titre que la propriété de décomposer les liquides conducteurs, et si, par conséquent, il n'y avait pas lieu de présumer qu'il existait des relations simples entre cette propriété, la nature du liquide et les constantes qui déterminent l'intensité du courant voltaïque. L'expérience est venue donner raison à ces prévisions.

Une première série d'observations a eu pour objet de déterminer la relation de l'intensité du courant voltaïque avec la quantité de liquide transportée en un temps donné. Le

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVII, page 321.

liquide était renfermé dans un grand vase de verre *hh*, *fig.* 1, et dans un cylindre d'argile poreuse *a*, occupant le milieu du grand vase. Sur le cylindre d'argile était mas-

Fig. 1.



tiquée une cloche de verre *c*, dont la tubulure laissait passer un tube vertical *d*, muni d'un tube latéral d'écoulement *ee*. A l'intérieur et à l'extérieur du cylindre d'argile se trouvaient deux lames de platine *g* et *i*, enroulées en cylindre, communiquant toutes deux avec des fils verticaux *f* et *k*, qu'on pouvait mettre en rapport avec les pôles de la pile. La petite ouverture par où le fil *f* traversait la cloche *c*, était hermétiquement fermée avec du mastic; l'adaptation du tube vertical *d* à la tubulure était assez parfaite pour rendre impossible la sortie du liquide. Le cylindre d'argile poreuse avait été immergé pendant longtemps dans l'acide chlorhydrique étendu, avant de servir à l'expérience; on l'avait ainsi débarrassé de toutes les matières solubles qu'il pouvait contenir.

Dès que le courant était établi dans le sens indiqué sur la figure, le liquide s'élevait dans le tube *d*, et ne tardait pas à s'écouler par le tube latéral *e*, lorsque le niveau avait dépassé d'une petite quantité l'orifice de ce tube; le flacon *l*

recevait d'ailleurs le liquide écoulé. Le phénomène résultait principalement d'une action propre du courant, mais il y avait aussi quelques causes secondaires dont il fallait apprécier et éliminer l'influence.

On aurait d'abord pu craindre que la pression résultant de l'élévation du niveau dans le tube *d* ne tendît à contrarier le phénomène et à diminuer la quantité de liquide transportée à travers le cylindre poreux; mais une expérience directe montra que cette crainte n'était pas fondée. On remplit d'eau l'appareil, de manière à établir dans le tube *d* une élévation de niveau égale à l'élévation observée, et l'on abandonna l'expérience à elle-même pendant plusieurs heures sans faire passer de courant. Le niveau étant demeuré invariable, on en conclut que la pression exercée n'était pas assez forte pour faire passer une quantité d'eau appréciable à travers le diaphragme.

Au commencement de l'expérience, l'élévation et l'écoulement du liquide étaient dus en partie aux bulles d'hydrogène dégagées sur la lame négative, qui venaient se loger dans diverses parties de l'appareil; mais, au bout de peu d'instants, l'accumulation de gaz atteignait son maximum, et les nouvelles bulles formées se dégageaient incessamment par le tube *d*. C'est alors seulement que commençaient les observations. Évidemment, rien de pareil n'avait lieu lorsqu'on expérimentait sur des dissolutions métalliques.

Enfin, si l'expérience durait longtemps, l'intensité du courant demeurant constante, la quantité de liquide écoulée en un temps donné éprouvait un petit accroissement. En même temps le liquide, placé à l'intérieur du cylindre poreux, se troublait par la présence de particules très-fines de la matière du cylindre. Ces particules étaient évidemment arrachées par le liquide aux pores du diaphragme; ces pores devaient donc s'élargir, et de là résultait l'accroissement observé du courant liquide.

Le courant était produit par une pile de Daniell, et mesuré par une boussole des tangentes ou par un galvanomètre comparé directement avec la boussole.

Les deux tableaux suivants démontrent, d'une manière évidente, que *les quantités de liquide, transportées dans des temps égaux, sont proportionnelles aux intensités des courants.*

I. — *Eau distillée.*

Quantité q de liquide transportée.	Intensité i du courant.	Rapport $\frac{q}{i}$.
gr 17,77	14,4	1,23
13,26	10,8	1,23
10,59	8,3	1,27
7,46	6,0	1,24
5,89	4,8	1,23
4,47	3,6	1,24
3,38	2,9	1,17
	Moyenne..............	1,23

II. — *Sulfate de cuivre* (1).

q	i	q
gr 2,48	10,6	0,234
2,32	10,1	0,230
2,26	9,8	0,231
2,11	9,3	0,226
1,49	6,5	0,229
1,25	5,35	0,233
	Moyenne.............	0,230

M. Wiedemann examina ensuite l'influence de l'étendue de la surface poreuse traversée par le liquide, en recouvrant successivement diverses portions de la surface du cylindre avec un enduit imperméable au liquide, et non conducteur de l'électricité. Les nombres suivants démontrent

(1) Dissolution contenant 19,1 pour 100 de sulfate de cuivre cristallisé à 5 équivalents d'eau.

que *les quantités de liquide transportées par un courant galvanique à travers une paroi poreuse sont indépendantes de l'étendue de cette paroi* :

Eau distillée.

Étendue de la surface perméable.	Valeur du rapport $\frac{q}{i}$,
1	1,23
$\frac{3}{4}$	1,22
$\frac{3}{8}$	1,24
$\frac{3}{16}$	1,10
$\frac{1}{16}$	1,11

Sulfate de cuivre (1).

1	0,230
$\frac{2}{3}$	0,231
$\frac{1}{3}$	0,235
$\frac{1}{6}$	0,228
$\frac{1}{12}$	0,231

Pour examiner l'influence de l'épaisseur des diaphragmes, l'auteur fit plusieurs expériences avec un même cylindre, en réduisant successivement par le grattage l'épaisseur de ses parois. La valeur du rapport $\frac{q}{i}$ étant demeurée sensiblement invariable, il en résulte que, *pour une intensité donnée du courant voltaïque, la quantité de liquide transportée est indépendante de l'épaisseur des parois poreuses traversées.*

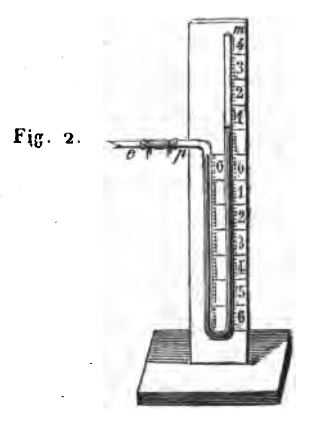
En comparant des liquides différents, M. Wiedemann a reconnu que la quantité de liquide transportée augmente avec la résistance, mais sans qu'aucune loi simple se manifeste. Les liquides très-conducteurs, tels que l'acide sulfurique étendu, ne sont pas transportés en proportion appréciable. Le fait avait déjà été observé par Daniell et par M. Becquerel.

Les expériences qui viennent d'être décrites étaient su-

(1) Même dissolution que précédemment.

jettes à une assez grave objection : en effet, elles ne mesuraient qu'un phénomène complexe, produit par la combinaison de deux causes tout à fait différentes, savoir, l'action propre du courant et le frottement du liquide dans les pores du diaphragme. Cette dernière cause ne laissait évidemment subsister aucune comparabilité entre les expériences relatives à des liquides différents. C'est pourquoi M. Wiedemann a cherché un mode d'expérimentation qui fût indépendant de cette action perturbatrice, et il s'est arrêté à l'idée de mesurer la pression hydrostatique, qui peut faire disparaître le phénomène du transport, et qui, par conséquent, fait équilibre à l'action propre du courant. L'appareil précédemment décrit a été modifié en conséquence. Le tube capillaire *ee* a été mis en communication avec un petit manomètre à mercure *pm*, *fig.* 2, et l'extré-

Fig. 2.



mité supérieure du tube vertical *d* a été hermétiquement fermée après l'introduction du liquide. Dans ces conditions, le passage du courant, au lieu de produire un écoulement constant du liquide, a déterminé un déplacement du mercure dans le manomètre, et ce déplacement s'est arrêté lorsque la pression, due à la différence de niveau du mercure dans les deux branches, a été assez forte pour faire re-

passer à chaque instant, à travers les pores du cylindre, une quantité de liquide égale à celle que le courant voltaïque entraînait. Il est évident qu'il fallait éviter, dans cette disposition de l'appareil, tout dégagement de gaz dans le tube *d*, et, par conséquent, qu'on devait se borner à expérimenter sur les dissolutions de sels métalliques. L'eau pure, ou simplement acidulée, les dissolutions de sels alcalins, ne se prêtaient pas à ce genre d'expériences.

Des expériences nombreuses sur les dissolutions diversement concentrées de sulfate de cuivre, conduisirent à la loi suivante :

Les hauteurs auxquelles s'élève le mercure dans le manomètre sont proportionnelles à l'intensité du courant, en raison inverse de la surface et en raison directe de l'épaisseur du diaphragme poreux.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux des expériences sur les quantités de liquide transportées, si l'on tient compte des lois de l'écoulement des liquides par les tubes capillaires, telles qu'elles ont été déterminées par MM. Hagen et Poiseuille. On sait, en effet, que les quantités de liquide qui s'écoulent dans des temps égaux par des tubes capillaires très-étroits, sont proportionnelles aux pressions et en raison inverse de la longueur des tubes. Or un diaphragme poreux peut être assimilé à un système de tubes capillaires, dont le nombre est évidemment proportionnel à l'étendue superficielle du diaphragme, et la longueur proportionnelle à l'épaisseur. Les quantités de liquide transportées par le courant voltaïque étant proportionnelles à l'intensité de ce courant, et indépendantes de l'épaisseur du diaphragme, les pressions capables de produire en sens inverse le transport d'une quantité égale de liquide, doivent être proportionnelles à l'intensité du courant et à l'épaisseur du diaphragme. L'influence de l'étendue superficielle du diaphragme n'est pas moins évidente; la pression qui détermine le passage d'une quantité donnée de liquide

à travers un système de tubes capillaires égaux, doit être en raison inverse du nombre de ces tubes.

Enfin l'influence de la nature du liquide se manifeste d'une manière très-simple dans ce second genre d'expériences. *La hauteur du mercure dans le manomètre est proportionnelle à la résistance électrique du liquide.* C'est de moins ce qu'on peut conclure d'une série d'observations relatives à des dissolutions de sulfate de cuivre, où le courant était amené par des électrodes de cuivre, de façon à éviter toute polarisation. Ces observations sont résumées dans le tableau suivant :

PROPORTION de sulfate cristallisé pour 100 parties de la dissolution.	RÉSISTANCE électrique de la dissolution.	RAPPORT de la haut. du mercure à l'intensité du courant.	QUOTIENTS des nombres de la 3e colonne par ceux de la 2e.
16,25	18.0	1,35	0,0750
9,22	27,0	1,98	0,0733
6,6	32,5	2,44	0,0750
3,4	55,5	3,79	0,0683
1,8	100,0	6,80	0,0680
	Moyenne		0,0719

La constance approchée des nombres de la quatrième colonne est une preuve satisfaisante de la loi.

En résumant toutes ces lois, on peut dire que *la force avec laquelle un courant voltaïque tend à transporter un liquide à travers une paroi poreuse, du pôle positif vers le pôle négatif, est mesurée par une pression qui est directement proportionnelle à l'intensité du courant, à la résistance électrique du liquide et à l'épaisseur de la paroi, et inversement proportionnelle à la surface de la paroi.*

Cet énoncé conduit M. Wiedemann à quelques considérations théoriques, qu'il est utile de reproduire.

« Concevons, dit-il, un liquide divisé en deux parties par un diaphragme poreux. Supposons que sur les deux

côtés du diaphragme on applique deux plaques de métal, et qu'on les réunisse par un fil conducteur dont la résistance soit négligeable. La tension A (ou force électromotrice) des deux plaques développera un courant galvanique proportionnel à cette tension elle-même et à l'étendue de la paroi poreuse, et en raison inverse de l'épaisseur de la paroi, ainsi que de la résistance du liquide. Son expression sera donc

$$i = k\frac{As}{er}.$$

» Ce courant tend à porter le liquide d'un côté à l'autre de la paroi avec une force qui est mesurée par une hauteur h de mercure. On a d'ailleurs, d'après les lois précédentes,

$$h = c\frac{ire}{s}.$$

Donc, en mettant pour i sa valeur,

$$h = ck\frac{As}{re}\frac{re}{s} = mA;$$

m étant une nouvelle constante. Ainsi, *une force électromotrice existant entre les deux côtés d'une paroi poreuse plongée dans un liquide, tend à transporter le liquide du côté positif vers le côté négatif, avec une force qui est égale à une pression proportionnelle à cette force électromotrice elle-même.*

» Cette loi donne une mesure parfaitement simple et indépendante de toutes circonstances accessoires pour les forces électromotrices, et permet de les exprimer par des hauteurs mercurielles ou par des unités de poids....

» Concevons maintenant que dans un circuit formé de deux liquides, il existe une force électromotrice sur l'une des surfaces de contact de ces liquides, et plongeons dans chaque liquide un diaphragme poreux qui le divise en deux parties. Le courant voltaïque produit mettra chacun de ces

liquides en mouvement à travers le diaphragme qui y est plongé, avec une force mesurée par une pression hydrostatique directement proportionnelle à la résistance du liquide, et en raison inverse de la section. Il y aura donc entre les pressions existantes des deux côtés de chaque paroi une différence variant comme il vient d'être dit.

» Or les tensions électriques qui, d'après la théorie de Ohm, existent aux différents points d'un circuit voltaïque, sont distribuées d'une manière tout à fait analogue. Si l'on considère ces tensions des deux côtés d'une paroi d'épaisseur égale à l'unité, elles doivent différer d'une quantité proportionnelle à la résistance spécifique du liquide, et en raison inverse de la section, précisément comme diffèrent les pressions hydrostatiques.

» Ainsi, les actions mécaniques d'un courant voltaïque suivent exactement les lois que Ohm a assignées pour la distribution de l'électricité dans un circuit fermé. Cette analogie fournit une preuve en faveur de l'exactitude des hypothèses de Ohm, et donne un intérêt particulier aux faits exposés dans le présent Mémoire. »

Recherches sur la réfraction de la lumière par quelques milieux cristallisés ; par M. Heusser (1).

M. Heusser s'est occupé de déterminer les indices de réfraction des principales raies du spectre, pour un certain nombre de milieux cristallisés. Les expériences faites dans le laboratoire de M. Magnus, à Berlin, avec un théodolite d'Ertel à lunette excentrique, paraissent offrir toutes les garanties désirables de précision. La méthode consistait d'ailleurs à mesurer les déviations de la lumière produites par des prismes parallèles aux axes d'élasticité. Le travail de ces prismes avait été exécuté avec le plus grand soin, soit par M. OErtling, soit par M. Pistor. Les raies du spectre observées par M. Heusser ont été les raies B, C, D, F, G, H, et une raie prise dans le vert, mais différente de la

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVII, page 454, novembre 1852.

raie E, qui n'est pas suffisamment marquée; c'était la moins réfrangible du groupe de trois raies, que Fraunhofer a désignée par *b*. Chacune de ces raies était successivement amenée au minimum de déviation dans le spectre ordinaire.

Expériences sur le sulfate de baryte.

L'échantillon employé était un gros cristal d'origine anglaise, provenant de la collection de M. Weiss; on y tailla trois prismes parallèles aux trois axes de cristallisation. La double réfraction du sulfate de baryte n'étant pas assez forte pour séparer complétement le spectre ordinaire du spectre extraordinaire, on fit usage d'un prisme de Nichol, afin de faire disparaître successivement chacun des deux spectres. Voici le tableau des résultats obtenus :

Premier prisme, parallèle à l'axe a (1).

Premier angle réfringent égal à 63° 33′ 46″.
Température ambiante, 19°,5.

Raie.	Déviation dans le spectre ordin. ° ′ ″	Déviation dans le spectre extraord. ° ′ ″
H	59. 3.33	57.33. 7
G	58.26.12	56.58.55
F	57.43 26	56.17.58
b	57.19.58	55.56.16
D	56.52.52	55.31. 4
C	56.32.21	55.12.47
B	56.25. 3	35. 4.42

Second angle de déviation égal à 63° 52′ 15″.
Température ambiante, 20 degrés.

Raie.	Déviation dans le spectre ordin. ° ′ ″	Déviation dans le spectre extraord. ° ′ ″
H	59.39.56	58. 5.42
G	59. 1.30	57.30. 8
F	58.17.57	56.48.57
b	57.54.20	56.26.55
D	57.26.47	56. 1.25
C	57. 6.49	55.41.35
B	56.58.43	55.35.53

(1) La notation des axes est celle du *Traité de Minéralogie* de M. Weiss.

Ces indices donnent, pour les indices de réfraction, les valeurs suivantes :

Indice.

Raie.	1re série d'expériences.	2e série d'expériences.	Moyenne.
H	1,66560	1,66559	1,66560
G	1,66063	1,66056	1,66060
F	1,65486	1,65481	1,65484
b	1,65168	1,65166	1,65167
D	1,64798	1,64796	1,64797
C	1,64516	1,64526	1,64521
B	1,64415	1,64416	1,64415

Second prisme, parallèle à l'axe b.

Premier angle réfringent égal à 60° 24′ 8″.
Température ambiante, 20°,8.
Second angle réfringent égal à 63° 52′ 18″.
Température ambiante, 20°,4.

Les tableaux précédents donnant une idée suffisante de la grandeur des déviations mesurées, nous nous contenterons de citer le tableau des indices.

Indice.

Raie.	1re série d'expériences.	2e série d'expériences.	Moyenne.
H	1,65433	1,65439	1,65436
G	1,64960	1,64961	1,64960
F	1,64390	1,64397	1,64393
b	1,64091	1,64095	1,64093
D	1,63739	1,63751	1,63745
C	1,63473	1,63480	1,63477
B	1,63366	1,63374	1,63370

Troisième prisme, parallèle à l'axe c.

Premier angle réfringent égal à 59° 22′ 50″.
Température ambiante, 18°,5.
Second angle réfringent égal à 64° 31′ 16″.
Température ambiante, 19 degrés.

Indice.

Raie.	1re série d'expériences.	2e série d'expériences.	Moyenne.
H	1,65301	1,65302	1,65301
G	1,64829	1,64829	1,64829
F	1,64269	1,64264	1,64266
b	1,63973	1,63972	1,63972
D	1,63627	1,63633	1,63630
C	1,63360	1,63364	1,63362
B	1,63254	1,63261	1,63257

On conclut enfin de là, pour les angles des axes optiques relatifs aux différentes couleurs :

Raie.	° ′ ″
H	38.25.43
G	38.15.47
F	37.51.36
b	37.19.11
D	36.47.37
C	36.43.15
B	36.25.29

La ligne moyenne est l'axe de plus grande élasticité.

Le sulfate de strontiane et la topaze de Schneckenstein ont été examinés par M. Heusser; mais la structure lamellaire de ces cristaux n'a pas permis d'observer les raies de Fraunhofer. Les expériences suivantes ont eu pour objet des cristaux à un axe.

Expériences sur l'apatite.

Un prisme parallèle à l'axe fut taillé dans un beau cristal transparent, originaire de Zillerthal; malheureusement il se manifesta, à l'observation, un grand nombre de stries intérieures, qui ne permirent de voir distinctement que les raies D, *b*, F, G. Les deux angles du prisme à travers lesquels se fit l'observation, étaient égaux à 54° 2′ 21″ et à 60° 10′ 6″. Les températures des deux séries d'expériences

furent 21°,2 et 21°,4. On obtint les résultats suivants :

Indice ordinaire.

Raie.	1re série d'expériences.	2e série d'expériences.	Moyenne.
G	1,65950	1,65956	1,65953
F	1,65333	1,65331	1,65332
b	1,65003	1,64993	1,64998
D	1.64610	1,64604	1,64606

Indice extraordinaire.

G	1,65470	1,65467	1,65468
F	1,64861	1,64874	1,64867
b	1,64540	1,64547	1,64543
D	1,64173	1,64171	1,64172

Le béryl et la tourmaline furent les derniers cristaux étudiés; ils ne permirent malheureusement pas de voir les raies.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1852.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI	à MIDI.
1	758,74	+ 3,0		758,88	+ 5,1		758,39	+ 5,1		758,45	+ 3,1		+ 5,7	+ 1,7	Couvert..............	S. O
2	757,71	+ 2,7		756,98	+ 5,2		756,94	+ 6,1		758,56	+ 5,7		+ 6,4	+ 0,7	Couvert..............	S. O.
3	760,37	+ 7,2		760,62	+ 9,6		760.62	+ 9,5		761,38	+ 7,1		+ 9,4	+ 3,1	Couvert....	S. O.
4	761,09	+ 9,5		760,86	+10,8		760,81	+10,8		761,28	+10,2		+11,1	+ 6,4	Couvert..............	S. O.
5	762,27	+ 9,9		760,79	+10,7		760,58	+ 9,9		760,56	+ 9,1		+10,7	+ 9,2	Couvert..............	S. O.
6	757,74	+ 7,9		756,94	+ 9,8		756,08	+10,0		755,38	+10,4		+10,7	+ 7,5	Couvert.	S. O.
7	738,89	+ 9,6		752,82	+11,7		751,16	+11,1		748,82	+ 8,3		+12,7	+ 9,3	Très-vaporeux.......	S. S. E.
8	743,87	+ 8,7		743,57	+ 9,2		743,73	+ 8,8		746,62	+ 8,0		+ 9,5	+ 7,5	Couvert..............	S. O.
9	751,14	+ 9,1		751,69	+10,4		751,63	+10,8		752,46	+10,6		+13,3	+ 7,4	Couvert..............	O. S. O.
10	752,54	+10,4		752,55	+11,7		752,00	+11,2		758 09	+ 7,8		+11,7	+ 8,9	Nuageux..............	S.
11	754,93	+ 6,0		754,56	+10,4		754,10	+11,2		754,05	+ 7,0		+12,3	+ 5,0	Très-beau............	S.
12	751,59	+ 6,0		750,48	+ 9,0		749,00	+11,2		749,10	+ 9,9		+11,7	+ 4,8	Couvert..............	S. S. E.
13	748,35	+10,6		747,74	+12,6		746,94	+12,8		747,29	+11,2		+13,6	+ 9,5	Couvert	S. S O.
14	746,67	+ 8,5		746,20	+12,2		745,86	+13,2		746,31	+10,1		+13,8	+ 7,7	Nuageux..............	S. S. O.
15	740,59	+ 9,8		739,36	+12,2		739,08	+12,6		739,85	+ 9,7		+12,6	+ 9,3	Convert............	S. O. fort.
16	743,27	+ 6,7		749,21	+ 9,7		749,50	+10,2		747,77	+ 9,8		+10,6	+ 6,2	Beau......	S. O.
17	746,18	+10,0		744,48	+11,6		744,74	+ 9,4		744,53	+ 9,4		+11,5	+ 9,5	Très-nuageux........	O. S. O. tr.-f.
18	758,36	+ 8,4		761,79	+ 8,6		764,67	+ 8,6		767,73	+ 3,1		+ 8,9	+ 8,6	Couvert....	N.
19	766,34	+ 2,9		765,81	+ 5,8		764,19	+ 6,2		763,00	+ 2,4		+ 6,9	+ 1,9	Très-vaporeux	S.
20	761,63	+ 2,2		760,61	+ 6,3		760,53	+ 8,0		761,46	+ 7,1		+ 9,0	+ 0,7	Très-vaporeux	S. O.
21	762,47	+ 1,9		761,50	+ 5,8		760 01	+ 6,7		758,89	+ 4,5		+ 7,0	+ 1,7	Brouillard...........	S. O.
22	756,08	+ 3,3		755,48	+ 4,8		753,74	+ 6,8		752,83	+ 6,5		+ 7,0	+ 2,6	Couvert..............	S. O.
23	750,64	+ 6,6		750,83	+ 8,5		751,44	+ 7,8		753,96	+ 7,0		+ 8,0	+ 5,7	Couvert....	S. O.
24	758,28	+ 4,5		758,21	+ 6,5		758,58	+10,0		759 01	+10,3		+10,1	+ 4,3	Couvert..............	S.
25	758,24	+11,9		757,72	+13,9		756 95	+13,4		756,58	+12,0		+13,6	+10,1	Très-nuageux........	S. S. O
26	755,66	+11,4		755,63	+11,0		754,92	+10,3		753,35	+10,8		+12,0	+10,5	Pluie.........	S. O.
27	747,91	+ 9,5		747,84	+12,0		746,88	+12,0		746,25	+11,0		+12,5	+ 8,9	Convert............ .	S. S. O. viol.
28	747,60	+ 9,5		748,20	+ 9,9		750,36	+10,0		755,01	+ 5,2		+10,4	+ 9,5	Couvert..............	O. S. O.
29	757,72	+ 3,7		757,31	+ 5,9		755,59	+ 7,9		755,90	+ 6,6		+ 7,7	+ 2,2	Couvert............	S. S. O.
30	758,92	+ 5,9		759,02	+ 9,8		759,92	+ 9,2		763,13	+ 7,8		+ 9,8	+ 4,5	Couvert..............	S.
31	765,78	+ 4,0		765,55	+ 4,9		766,03	+ 5,3		766,11	+ 3,7		+ 5,3	+ 3,9	Brouillard épais......	S. S. E.
1	755.94	+ 7,8		755,57	+ 9,4		755.20	+ 9,3		755,64	+ 8.0		+10,1	+ 6,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	752.29	+ 7,1		752,02	+ 9.8		751,86	+10,3		755,11	+ 8,0		+11,1	+ 6,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,35
3	756,30	+ 6,6		756,07	+ 8,4		755,85	+ 9,0		756,45	+ 7,8		+ 9,4	+ 5.8	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5,03
	754,89	+ 7,1		754,60	+ 9,2		755,97	+ 9,5		756,19	+ 7,9		+10,1	+ 6,1	...Moyenne du mois......	+ 8°.10

ÉTUDES SUR L'HYGROMÉTRIE;

Par M. V. REGNAULT.

SECOND MÉMOIRE.

Dans un Mémoire étendu, que j'ai publié en 1845 dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, j'ai soumis à un examen expérimental les diverses méthodes qui ont été imaginées, jusqu'à ce jour, pour déterminer la quantité de vapeur d'eau qui existe, à un moment donné, dans l'atmosphère. J'ai divisé ces méthodes en quatre classes :

1°. La méthode chimique;

2°. La méthode fondée sur les indications des hygromètres formés par des substances organiques qui s'allongent par l'humidité;

3°. La méthode de l'hygromètre à condensation;

4°. La méthode du psychromètre.

I. — *Méthode chimique.*

La méthode chimique, exécutée dans les conditions que j'ai indiquées dans mon premier Mémoire (p. 150 et 163), permet d'obtenir, avec une grande précision, la fraction moyenne de saturation qui existe dans l'air pendant le temps que l'opération s'exécute. Mais c'est une expérience de laboratoire, d'une exécution longue, et qui exige des appareils volumineux; elle sera donc difficilement adoptée dans les observatoires météorologiques. La méthode chimique convient éminemment à la vérification des autres méthodes hygrométriques, et à la détermination des constantes numériques que plusieurs d'entre elles exigent. J'en ai constamment fait usage, à ce point de vue, dans les recherches qui font l'objet de mon premier Mémoire.

II. — *Hygromètres formés par des substances organiques qui s'allongent par l'humidité.*

On admet, généralement, que les hygromètres les plus parfaits de cette classe sont les hygromètres à cheveu, ou hygromètres de Saussure. Les expériences nombreuses que j'ai publiées dans mon premier Mémoire (pages 164 et suivantes), m'ont démontré que ces instruments, lorsqu'ils sont gradués d'après les principes de Saussure, ne sont nullement comparables, et qu'ils ne présentent pas la sensibilité qu'on leur avait supposée, puisqu'ils mettent souvent un temps assez long pour parvenir à leur état d'équilibre. J'ai donné, dans ce même Mémoire, deux nouveaux procédés de graduation (pages 173 et 184), par lesquels, au lieu de fixer seulement les points extrêmes de l'échelle hygrométrique, on détermine sur chaque instrument un grand nombre de points intermédiaires, qui permettent de construire la courbe de la marche de l'instrument. Cette courbe est loin d'être une ligne droite, comme le supposait Saussure. Mais ces procédés de graduation exigent des opérations délicates et longues, auxquelles il est difficile de se résoudre pour un instrument qui se dérange aussi facilement que l'hygromètre à cheveu. Il est à désirer que les observateurs renoncent définitivement à un appareil sur le bon état duquel ils ne peuvent jamais compter.

III. — *Hygromètres à condensation.*

La méthode qui consiste à déterminer directement le point de rosée, est la plus précise de toutes celles qui ont été imaginées jusqu'à ce jour. Lorsqu'elle est exécutée dans les conditions que j'ai développées dans mon premier Mémoire (page 196), elle permet de déterminer la fraction de saturation de l'air avec une exactitude aussi grande qu'on le désire. C'est la seule méthode qui se prête, avec une certitude égale, à toutes les circonstances atmosphéri-

ques; l'exactitude de ses indications n'est influencée ni par la température, ni par le degré d'humidité, ni par l'agitation variable de l'air. Mais, bien que cette méthode n'exige qu'une manipulation très-simple et toujours facile à exécuter dans un observatoire, elle recevra difficilement une application étendue, parce que, pour les observations météorologiques périodiques, on donne toujours la préférence aux procédés qui n'exigent que la lecture d'un instrument établi à poste fixe, et que l'on se résout difficilement à avoir recours à un procédé qui exige une manipulation, quelque courte qu'elle soit.

IV. — *Méthode du psychromètre.*

Le psychromètre est, de tous les instruments hygrométriques, celui qui a reçu aujourd'hui les applications les plus étendues. Il n'est pas susceptible de se déranger, et l'observation n'exige aucune habileté pratique de la part de l'observateur. On sait que la méthode du psychromètre consiste à observer simultanément un thermomètre sec et un second thermomètre dont le réservoir est maintenu constamment mouillé. De la différence des températures indiquées par les deux instruments, de la température absolue de l'un d'eux, enfin de la pression barométrique qui a lieu au moment des observations, on déduit la fraction de saturation de l'air dans lequel les thermomètres sont plongés; mais il faut connaître, pour cela, la formule qui relie ces divers éléments, et il faut s'assurer, par des expériences précises, si la même formule peut s'appliquer aux diverses circonstances dans lesquelles les observations peuvent être faites. C'est cette étude qui fera l'objet du présent Mémoire.

M. August a cherché à établir cette formule d'après des considérations théoriques que j'ai exposées dans mon premier Mémoire sur l'hygrométrie (pages 201 et suivantes). Les principes physiques qui lui servent de point de départ

sont, à mon avis, fort contestables; j'ai déjà développé les principales objections que l'on peut faire contre ces principes, et j'ai fait voir, par des expériences nombreuses, que ces objections sont parfaitement fondées. Quoi qu'il en soit, la formule théorique à laquelle M. August arrive, est la suivante :

$$x = \frac{1 + \frac{\gamma}{\delta\lambda}(t - t')}{1 + \frac{k}{\lambda}(t - t')} f' - \frac{\frac{\gamma}{\delta\lambda}(t - t')}{1 + \frac{k}{\lambda}(t - t')} h,$$

dans laquelle

x représente la force élastique de la vapeur qui existe dans l'air au moment de l'expérience;
t la température de l'air donnée par le thermomètre sec;
t' la température indiquée par le thermomètre mouillé;
f et f' les forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation pour les températures t et t';
h la hauteur du baromètre au moment de l'observation;
γ la chaleur spécifique de l'air sec;
k celle de la vapeur d'eau;
δ la densité de la vapeur d'eau;
enfin λ la chaleur latente de vaporisation de l'eau à la température t'.

D'après les expériences que j'ai publiées (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XXI), on a

$$\delta = 0{,}622,$$
$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\, t' - t' = 606{,}5 - 0{,}695\, t'.$$

D'autres expériences, que je publierai prochainement, montrent que la chaleur spécifique de l'air atmosphérique sous la pression ordinaire de l'atmosphère, est 0,237, et celle de la vapeur d'eau 0,475. Ces chaleurs spécifiques sont rap-

portées au poids, la chaleur spécifique de l'eau liquide à la température de o degré étant posée égale à 1,000. On a donc

$$\gamma = 0,237,$$
$$k = 0,475.$$

En introduisant ces données numériques, la formule théorique de M. August devient

$$x = \frac{1 + \frac{0,237}{0,622\,(606,5 - 0,695\,t')}(t - t')}{1 + \frac{0,475}{606,5 - 0,695\,t'}(t - t')} f'$$

$$- \frac{\frac{0,237}{0,622\,(606,5 - 0,695\,t')}(t - t')}{1 + \frac{0,475}{606,5 - 0,695\,t'}(t - t')} \mathrm{H}.$$

Cette formule peut être simplifiée beaucoup, en négligeant certains termes qui restent toujours très-petits dans les limites des observations. En effet, le coefficient de f' se compose d'un numérateur et d'un dénominateur qui diffèrent très-peu de l'unité; on peut donc admettre que ce coefficient est égal à

$$1 + \frac{\left(\frac{0,237}{0,622} - 0,475\right)(t - t')}{606,5 - 0,695\,t'} = 1 - \frac{0,094\,(t - t')}{606,5 - 0,695\,t'}.$$

Mais $(t - t')$ n'est jamais supérieur à 15 degrés; le second terme de la valeur précédente est donc toujours moindre que $\frac{1}{500}$. On peut le supprimer complétement, et la formule devient alors

$$x = f' - \frac{\frac{0,237}{0,622\,(606,5 - 0,695\,t')}(t - t')}{1 + \frac{0,475}{606,5 - 0,695\,t'}(t - t')} \mathrm{H}.$$

Cette formule peut encore être simplifiée, sans cesser de présenter l'exactitude suffisante dans les circonstances pour

lesquelles elle est utilisée. En effet, la température t' du thermomètre mouillé ne varie jamais qu'entre 0 et 25 degrés; la chaleur latente de vaporisation de l'eau reste donc comprise entre 606,5 et 606,5 — 0,695.25, ou 589. On peut admettre, sans erreur notable, que cette chaleur de vaporisation est constante entre ces limites de température et égale à 600. La formule se réduit alors à

$$x = f' - \frac{\frac{0,237}{0,622.600}(t-t')}{1+\frac{0,475}{600}(t-t')} H = f' - \frac{0,381\,(t-t')}{600+0,475\,(t-t')} H.$$

Enfin, on aura encore une approximation suffisante, en posant

$$x = f' - \frac{0,381\,(t-t')}{600} H = f' - 0,000635\,(t-t')\,H;$$

car, $t - t'$ ne dépassant jamais 15 degrés, on peut négliger le terme $0,475\,(t-t')$ par rapport à 610.

La formule très-simple

$$x = f' - 0,000635\,(t-t')\,H$$

peut donc remplacer la formule théorique beaucoup plus complexe, et ses résultats numériques différeront rarement de plus de $\frac{1}{100}$ de ceux que l'on déduirait de cette dernière. Or cette approximation est plus que suffisante dans tous les cas, car l'état hygrométrique de l'air est incessamment variable, et par cela même il n'est pas susceptible d'une détermination très-rigoureuse.

Il faut savoir, maintenant, si cette formule représente, en effet, les divers états de saturation que l'air atmosphérique peut présenter dans les diverses circonstances où l'observateur se trouvera placé. Cette vérification ne peut se faire qu'en observant le psychromètre dans les conditions les plus variées, transportant les éléments que cette observation donne dans la formule, et comparant les résultats que l'on en déduit avec la tension véritable de la vapeur

aqueuse que l'on détermine directement, soit avec l'hygromètre à condensation, soit par la méthode chimique. Mais, avant d'aborder cette étude, je ferai remarquer que, dans mon premier Mémoire sur l'hygrométrie (pages 207 et suivantes), j'ai prouvé par des expériences incontestables que l'état variable de l'agitation de l'air exerce une influence très-notable sur les indications du psychromètre; que, dans le même air, la différence de température des deux thermomètres sec et mouillé est d'autant plus grande que l'air est animé d'un mouvement de translation plus rapide. Cette seule circonstance prouve que la formule théorique de M. August ne peut pas être exacte, puisque celle-ci ne tient aucun compte de l'agitation de l'air. On admet, au contraire, dans l'établissement de cette formule, que la boule du thermomètre mouillé est constamment enveloppée d'une couche d'air saturé de vapeur, ayant la même température que ce thermomètre, et se renouvelant avec une vitesse infinie. Or, il est probable qu'aucune de ces suppositions n'est exacte.

Cependant ces mêmes expériences démontrent que lorsque le psychromètre est exposé *à l'air libre*, la différence de température $t - t'$ varie peu avec la vitesse du vent, tant que cette vitesse est inférieure à celle qui correspond à un parcours de 5 mètres par seconde. Or il sera toujours facile de réaliser ces conditions dans un observatoire météorologique, en abritant convenablement le psychromètre.

Au lieu de soumettre à une vérification expérimentale la formule

$$x = f' - 0{,}000635\,(t - t')\,\mathrm{H},$$

qui ne renferme aucun coefficient indéterminé, j'ai choisi la formule plus générale

$$x = f' - \mathrm{A}\,(t - t')\,\mathrm{H},$$

et j'ai cherché si cette formule pouvait représenter, avce

une exactitude suffisante, les divers états de saturation de l'air, lorsque le psychromètre conserve une position fixe dans chaque série d'expériences, et que l'on a déterminé convenablement la valeur du coefficient indéterminé A. Plaçant ensuite le psychromètre dans des conditions locales très-différentes, j'ai cherché si la même vérification se présentait encore, soit que l'on conservât au coefficient A une valeur constante pour ces conditions locales diverses, soit qu'on lui attribuât pour chacune d'elles une valeur spéciale. J'ai déja donné, dans mon premier Mémoire, un grand nombre d'expériences faites à ce point de vue. J'en ai fait depuis beaucoup d'autres dans des circonstances plus variées, et l'ensemble des résultats que j'en ai déduits me permet, je crois, de décider les questions que je viens de poser.

Le mode général d'opérer consistait à comparer les fractions de saturation $\frac{x}{f}$ déduites de la formule d'après les indications du psychromètre, avec les fractions de saturation que l'on conclut de la pesée directe de l'humidité contenue dans un volume connu du même air. Cette dernière détermination se faisait à l'aide d'un aspirateur à écoulement constant qui, par l'intermédiaire d'un long tube, puisait l'air atmosphérique dans le voisinage des thermomètres du psychromètre, et faisait passer cet air à travers des tubes desséchants tarés. Pendant l'écoulement de l'aspirateur, qui durait de trois quarts d'heure à une heure, on observait régulièrement, de cinq en cinq minutes, les indications des thermomètres du psychromètre. Cette lecture se faisait de loin avec une lunette, afin que l'instrument et l'état hygrométrique de l'air ne fussent pas influencés par le voisinage de l'observateur. On prenait les moyennes des indications thermométriques, et l'on notait la hauteur moyenne du baromètre pendant la durée des observations. Ces moyennes,

introduites dans la formule du psychromètre, donnaient une valeur de x que l'on comparait avec celle qui se déduisait de la pesée directe de l'humidité.

J'ai déjà donné, dans mon premier Mémoire, plusieurs tableaux d'expériences faites dans cette direction; mais les valeurs de $\frac{p}{P}$ inscrites dans ces tableaux ont besoin de subir une petite correction, par suite d'une erreur faite dans la formule qui donne la valeur de P, c'est-à-dire le poids de la vapeur d'eau qui existerait à l'état de saturation dans le volume d'air atmosphérique puisé par l'aspirateur. Cette correction est très-petite, car elle s'élève rarement à $\frac{1}{100}$, mais il est bon de ne pas la négliger. L'erreur tient à ce que, par mégarde, j'ai appliqué au calcul de P la formule donnée page 157, qui s'applique au cas où l'air atmosphérique, puisé par l'aspirateur, est saturé d'humidité; tandis que, dans les circonstances présentes, cet air ne renferme qu'une fraction de saturation $\frac{x}{f}$. Pour faire cette correction, il suffit de remplacer, dans l'ancienne formule, le facteur

$$V_0(1+kt')\frac{H-f'}{H-f} \quad \text{par} \quad V_0(1+k\theta)\frac{H-f_\theta}{H-x}.$$

Dans cette dernière expression, θ et f_θ expriment les mêmes choses que t' et f' dans la première. Cette substitution de lettres est devenue nécessaire pour éviter la confusion, car les lettres t' et f' ont déjà une signification différente dans la formule du psychromètre.

Le poids P de la vapeur d'eau qui saturait à la température t le volume d'air puisé par l'aspirateur est alors

$$P = V_0(1+k\theta)\frac{H-f}{H-x}\,\frac{1}{1+\alpha\theta}\,\omega\delta\frac{f}{760};$$

et, pour faire la correction, il suffit de multiplier les fractions $\frac{p}{P}$ inscrites dans les anciens tableaux par la frac-

tion $\frac{H - x}{H - f_\theta}$. On prendra d'ailleurs pour $\frac{x}{f}$ les valeurs $\frac{p}{P}$ approchées, qui sont inscrites dans ces mêmes tableaux.

Je vais donner maintenant les diverses séries d'expériences que j'ai faites, en commençant par celles qui ont été exécutées dans l'air le plus calme.

Première série d'expériences. Août 1843. — Le psychromètre est placé dans une chambre hermétiquement fermée, de 100 mètres cubes de capacité; on l'observe du dehors à travers une fenêtre avec une lunette. L'aspirateur est lui-même placé au dehors de la chambre, mais il vient puiser l'air dans le voisinage du psychromètre. Le tableau suivant renferme les résultats de ces expériences, qui ont déjà été publiées dans mon premier Mémoire (page 218) :

PSYCHROMÈTRE.			BAROMÈTRE.	TEMPÉRAT. de l'aspirateur	POIDS de l'eau condensée.	FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES	
t	t'	$t-t'$	H_0	θ	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	positives.	négatives.
21,44	17,44	4,00	760,13	22,04	0,605	0,572	0,576	0,004	"
21,65	17,73	3,92	757,03	21,84	0,624	0,581	0,587	0,006	"
22,06	18,08	3,98	756,75	21,77	0,644	0,584	0,585	0,001	"
22,47	18,41	4,06	756,27	22,16	0,659	0,584	0,584	0,000	"
22,39	18,48	3,91	758,50	22,89	0,661	0,588	0,596	0,008	"
23,52	19,32	4,20	758,49	23,78	0,686	0,572	0,585	0,013	"
23,38	18,02	5,36	758,61	23,54	0,594	0,500	0,476	"	0,024
23,73	18,44	5,29	757,40	25,51	0,598	0,496	0,488	"	0,008
25,75	19,81	5,94	755,33	25,75	0,652	0,480	0,465	"	0,015
23,44	18,97	4,47	758,28	23,49	0,669	0,560	0,558	"	0,002

La formule

$$x = f' - A(t - t')H$$

représente parfaitement l'ensemble des expériences, quand on pose

$$A = 0{,}00128,$$

comme on peut en juger en comparant les nombres de la colonne $\frac{p}{P}$, qui renferme les fractions de saturation réelles,

avec les nombres de la colonne $\frac{x}{f}$, qui donnent les mêmes fractions de saturation déduites des observations du psychromètre et calculées avec la formule précédente. Malheureusement, ces expériences ne comprennent pas une grande étendue de l'échelle des températures et de celle des fractions de saturation.

Deuxième série d'expériences, 1843.

Ces expériences ont été faites dans le grand amphithéâtre de physique du Collége de France, dont la capacité est de 1000 mètres cubes environ; les portes et les fenêtres sont fermées.

PSYCHROMÈTRE.				BAROMÈTRE	TEMPÉRAT. de l'aspirateur	POIDS de l'eau trouvé.	FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES	
t	t'		$t-t'$	H_0	θ	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	posit.	négativ.
8°,06	6,67	6,69	1,38	757,39	9,01	0,3585	0,758	0,781	0,023	"
8,29	6,52	6,55	1,75	762,92	8,89	0,344	0,717	0,724	0,007	"
9,15	7,23	7,23	1,92	764,98	9,55	0,345	0,680	0,709	0,029	"
15,71	12,14	12,20	3,54	751,59	15,46	0,460	0,605	0,595	"	0,010
16,19	12,49	12,55	3,67	752,35	15,98	0,461	0,589	0,588	"	0,001
16,32	12,65	12,71	3,64	751,36	16,17	0,463	0,588	0,592	0,004	"
14,78	12,01	11,98	2,78	752,97	15,30	0,474	0,661	0,669	0,008	"
15,25	12,34	12,34	2,91	735,43	15,20	0,479	0,648	0,662	0,014	"

Ces expériences peuvent être représentées également dans leur ensemble par la formule

$$x = f' - A(t - t')H,$$

mais en donnant à A une valeur notablement plus petite que dans la première série; car il faut faire

$$A = 0,00100.$$

Troisième série. — Les expériences ont été faites dans le même amphithéâtre, mais après avoir ouvert deux fenêtres opposées, dans l'axe desquelles se trouvait placé le psychromètre. L'instrument se trouvait ainsi plongé dans un courant d'air assez vif.

PSYCHROMÈTRE.				BAROMÈTRE.	TEMPÉRAT. de l'aspirateur	FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES	
t	t'		$t-t'$	H_0	θ	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	positives.	négatives.
17,49	11,54	11,60	5,92	750,97	16,41	0,452	0,452	0,000	"
17,21	11,50	11,62	5,65	753,06	17,05	0,475	0,471	"	0,004
17,45	11,60	11,71	5,80	752,56	17,00	0,462	0,462	0,000	"
13,01	10,05	10,11	2,93	755,73	14,58	0,672	0,672	0,000	"
14,05	10,72	10,80	3,29	755,68	15,17	0,643	0,647	0,004	"
16,19	11,88	11,95	4,28	755,11	16,79	0,578	0,577	"	0,001
16,20	12,25	12,33	3,91	754,70	16,01	0,605	0,612	0,007	"

La formule représente encore très-bien l'ensemble de ces déterminations, mais il a fallu donner à la constante A une valeur beaucoup plus petite que pour la deuxième série; car on a posé

$$A = 0,00077.$$

Quatrième série. — Ces expériences ont été faites dans la grande cour carrée du Collége de France. Cette cour a 1000 mètres carrés de superficie; elle est entourée de bâtiments élevés. Le psychromètre était placé à l'une des extrémités d'une longue planche étroite, dont l'autre extrémité était fixée au balcon d'une fenêtre du premier étage, située au milieu de la face nord de la cour. Le psychromètre se trouvait ainsi à une distance de 7 mètres du sol et à 2 mètres en avant de la croisée; dans aucun cas il n'était exposé aux rayons solaires directs.

Psychromètre.				Température de l'aspirateur.		Poids de l'eau trouvé.	Fractions de saturation.		Différences	
Therm. sec.	Therm. mouil.						Trouvé.	Calculé.	positives.	négatives.
t	t'		$t - t'$	θ	H_0	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{f}{x}$		
PREMIÈRE PARTIE. (Mars, avril 1845.)										
17,88	8,27	8,30	9,60	13,99	754,89	0,1755	0,197	0,184	"	--0,013
18,47	10,60	10,68	7,83	15,24	754,36	0,3245	0,352	0,327	"	0,025
14,07	7,56	7,60	6,49	12,40	764,43	0,2595	0,368	0,344	"	0,024
16,68	10,06	10,06	6,62	13,70	760,42	0,319	0,384	0,387	0,003	"
15,24	9,52	9,53	5,72	13,30	762,42	0,324	0,427	0,439	0,012	"
12,12	7,07	7,10	5,04	10,75	764,38	0,270	0,431	0,443	0,012	"
18,08	11,66	11,68	6,41	16,91	754,72	0,399	0,445	0,430	"	0,015
12,54	7,61	7,63	4,92	11,62	764,35	0,3035	0,473	0,468	"	0,005
18,06	"	12,51	5,55	19,51	751,10	0,436	0,504	0,501	"	0,003
13,18	8,87	8,97	4,26	13,82	756,43	0,340	0,513	0,544	0,031	"
9,39	5,62	5,68	3,74	11,96	737,09	0,287	0,551	0,544	"	0,007
13,12	9,39	9,46	3,69	14,70	749,38	0,398	0,604	0,602	"	0,002
7,16	5,29	5,31	1,86	10,83	748,71	0,332	0,737	0,745	0,008	"
DEUXIÈME PARTIE. (Avril et mai 1845.)										
11,41	6,55	"	4,86	13,23	752,52	0,257	0,435	0,452	0,017	"
17,90	11,70	"	6,11	17,17	752,61	0,392	0,443	0,448	0,005	"
17,70	11,71	"	5,99	16,57	752,50	0,405	0,462	0,459	"	0,003
11,73	6,72	"	5,01	13,68	754,33	0,280	0,464	0,442	"	0,022
14,15	9,00	"	5,15	15,21	759,39	0,341	0,487	0,474	"	0,013
16,58	12,24	"	4,34	16,68	755,10	0,466	0,571	0,582	0,011	"
9,72	6,40	"	3,32	13,58	754,91	0,317	0,599	0,593	"	0,006
16,33	12,34	"	3,99	16,15	754,70	0,485	0,602	0,612	0,010	"
18,02	13,96	"	4,06	20,35	751,34	0,557	0,632	0,625	"	0,007
14,51	11,06	"	3,45	16,38	755,57	0,455	0,635	0,642	0,007	"
9,31	6,48	"	2,83	13,58	754,83	0,336	0,653	0,645	"	0,008
11,58	8,64	"	2,94	14,80	761,51	0,392	0,658	0,657	"	0,001
7,64	5,23	"	2,41	11,39	754,08	0,311	0,670	0,678	0,008	"
9,68	7,23	"	2,45	12,65	748,03	0,355	0,670	0,693	0,023	"
14,51	11,48	"	3,03	16,23	758,53	0,481	0,671	0,683	0,012	"
17,38	13,90	"	3,48	16,15	759,32	0,5815	0,674	0,668	"	0,006
16,05	12,84	"	3,21	16,15	754,65	0,543	0,684	0,682	"	0,002
14,31	11,42	"	2,89	15,63	758,42	0,488	0,687	0,695	0,008	"
8,18	6,18	"	2,00	11,51	747,74	0,341	0,706	0,736	0,030	"
8,85	6,85	"	2,00	11,81	747,83	0,370	0,735	0,742	0,007	"
12,96	10,73	"	2,23	15,42	758,39	0,485	0,745	0,752	0,007	"
TROISIÈME PARTIE. (Juin 1846.)										
27,51	16,75	10,76	25,75	758,56	0,455	0,302	0,298	"	—0,004	"
27,47	16,83	10,64	25,87	758,90	0,460	0,307	0,304	"	0,003	"
26,51	16,44	10,07	24,94	757,91	0,444	0,312	0,321	0,009	"	"
27,68	17,39	10,29	26,12	756,03	0,487	0,321	0,327	0,006	"	"
29,43	18,67	10,76	27,99	758,46	0,549	0,328	0,326	"	0,002	"
29,78	18,94	10,84	27,99	758,27	0,558	0,327	0,326	"	0,001	"
21,90	16,94	4,96	23,68	755,28	0,646	0,597	0,593	"	0,004	"

Cette quatrième série comprend un très-grand nombre d'expériences faites dans les conditions les plus variées, car la température de l'air a changé depuis 7 jusqu'à 30 degrés, et la fraction de saturation depuis 0,20 jusqu'à 0,75. Dans cette grande étendue des échelles hygrométrique et thermométrique, la formule

$$x = f' - A(t - t')H$$

représente les observations d'une manière très-satisfaisante, en posant

$$A = 0,00074.$$

En jetant les yeux sur les tableaux, on reconnaîtra que les fractions de saturation indiquées par le psychromètre diffèrent rarement de plus de $\frac{1}{50}$ de la fraction de saturation réelle, et c'est là une précision plus que suffisante pour des déterminations de cette nature.

Cinquième série. — Les expériences de la cinquième série ont été faites dans une longue cour du Collége de France, plantée d'arbres. Le psychromètre était placé à une distance de 2 mètres, en avant d'une fenêtre exposée au midi, à une hauteur de 7 mètres au-dessus du sol, et à une distance de 5 à 6 mètres des arbres. Les expériences ont été faites matin et soir; le soleil ne pouvait alors donner sur le psychromètre, parce qu'il était caché par les maisons qui forment le côté opposé de la cour.

PSYCHROMÈTRE.			TEMPÉRAT. de l'aspirateur	BAROMÈTRE.		FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES	
t	t'	$t-t'$	θ	H_0	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	positives.	négatives.
6,87	4,67	2,20	8,97	753,75	0,278	0,624	0,636	0,012	"
8,33	6,76	1,57	7,10	748,14	0,372	0,750	0,756	0,006	"
5,65	4,46	1,19	8,02	758,67	0,314	0,764	0,789	0,025	"
7,52	6,22	1,30	8,07	748,14	0,361	0,772	0,790	0,018	"
5,64	4,54	1,10	9,38	753,50	0,331	0,809	0,805	"	0,004
0,85	0,29	0,56	6,42	755,33	0,2435	0,823	0,873	0,050	"
5,80	5,41	0,39	6,21	768,22	0,3525	0,842	0,930	0,088	"
7,70	6,66	1,04	8,12	771,73	0,401	0,846	0,829	"	0,017
7,26	6,51	0,75	9,62	772,52	0,391	0,857	0,875	0,018	"
8,56	7,73	0,83	7,70	770,13	0,4345	0,864	0,869	0,005	"
1,37	1,14	0,23	7,54	759,36	0,266	0,871	0,950	0,079	"
9,84	8,92	0,92	9,21	764,69	0,473	0,868	0,863	"	0,005
9,65	8,89	0,76	9,43	766,62	0,473	0,880	0,885	0,005	"
7,10	6,95	0,15	7,90	771,87	0,441	0,969	0,973	0,004	"
8,25	8,10	0,15	8,62	768,33	0,4835	0,984	0,975	"	0,009

La formule

$$x = f' - A(t - t')H$$

représente l'ensemble de ces observations d'une manière beaucoup moins satisfaisante qu'elle ne représentait celles des précédentes séries. C'est en faisant

$$A = 0,00100,$$

que l'on rapproche le plus l'ensemble des valeurs de $\frac{x}{f}$ de celles des valeurs de $\frac{p}{P}$. Cette circonstance tient, sans aucun doute, à ce que la localité choisie était peu favorable à des observations de ce genre, les thermomètres étant beaucoup mieux abrités dans certaines directions que dans d'autres.

Cette circonstance était facile à reconnaître dans les observations partielles des thermomètres, lesquels présentaient des variations plus nombreuses et plus brusques dans

cette série que dans les séries précédentes. Il convient de remarquer également qu'un grand nombre de ces observations ont été faites à des températures basses et dans de l'air très-voisin de l'état de saturation, circonstances qui sont peu favorables à l'exactitude du psychromètre, parce que, d'un côté, les différences de température des thermomètres sec et mouillé sont très-petites, et que, de l'autre, les forces élastiques de la vapeur à saturation varient peu avec la température.

Sixième série. — Les expériences de la sixième série ont été faites au mois de juin 1846 dans la même cour oblongue que les expériences de la cinquième série. Le psychromètre était placé en plein soleil. On a voulu reconnaître si, dans ce cas, la formule

$$x = f' - A(t - t')H$$

pouvait encore représenter l'ensemble des observations, en déterminant convenablement la constante A. Il est bien entendu que, dans ce cas, on admet toujours que le thermomètre sec indique la température de l'air, ce qui est certainement loin de la vérité, lorsque l'instrument est exposé à la radiation solaire directe.

PSYCHROMÈTRE.			BAROMÈTRE.		FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES	
t	t'	$t-t'$	H_0	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	positives.	négatives
o	o	o	mm	gr				
29,14	18,11	11,03	760,31	0,416	0,247	0,263	0,016	"
29,13	19,87	9,26	761,92	0,549	0,328	0,363	0,035	"
30,00	19,31	10,69	761,52	0,507	0,289	0,293	0,004	"
30,21	18,82	11,39	761,26	0,445	0,253	0,262	0,009	"
29,06	17,03	12,03	760,16	0,379	0,231	0,208	"	0,023
29,81	17,79	12,02	759,75	0,391	0,228	0,223	"	0,005
29,89	18,82	11,07	759,73	0,475	0,274	0,273	"	0,001
30,46	19,20	11,26	759,54	0,475	0,266	0,274	0,008	"
30,45	19,06	11,39	759,21	0,468	0,262	0,267	0,005	"

Les valeurs de $\frac{x}{f}$ ont été calculées en posant

$$A = 0,00090.$$

On voit qu'elles ne s'éloignent pas beaucoup des valeurs de $\frac{p}{P}$. La valeur de A, qui s'applique aux expériences de la sixième série, diffère peu de celle que nous avons adoptée pour la cinquième série, qui a été faite dans la même localité, mais à l'ombre. On pourrait donc être porté à croire que la même formule, avec la même valeur de la constante A, peut être appliquée aux indications du psychromètre, que l'instrument soit en plein soleil, ou à l'ombre. Mais je crois que cette conclusion serait prématurée; car, dans les expériences faites au soleil, la fraction de saturation n'a varié que très-peu, de 0,23 à 0,33; et j'ai vainement cherché des circonstances où la fraction de saturation était hors de ces limites, quand le psychromètre était exposé à une radiation solaire intense.

Septième série. — La septième série d'expériences a été faite à des températures atmosphériques inférieures à 0 degré, pour lesquelles l'eau est gelée sur la mousseline du thermomètre humide. Elle avait pour but de reconnaître si, dans ces températures basses, il était possible de déterminer une valeur de la constante A, avec laquelle la formule

$$x = f' - A(t - t')H$$

pût représenter l'ensemble d'un grand nombre de déterminations, faites dans des circonstances variées. Il est facile, en adoptant les principes de M. August, de passer de la formule théorique

$$x = f' - \frac{0,381(t - t')}{600}H = f' - 0,000635(t - t')H,$$

qui s'applique au cas où l'eau est liquide à la surface du thermomètre mouillé, au cas où cette eau est glacée; car il suffit de remplacer le nombre 600, qui représente la chaleur de vaporisation de l'eau liquide, par le nombre 680,

qui représente la somme des chaleurs latentes de fusion et de vaporisation de l'eau solide. On a alors

$$x = f' - 0{,}000560\,(t - t')\,\mathrm{H}.$$

Le thermomètre mouillé était disposé dans les conditions suivantes : On faisait tomber de l'eau, goutte à goutte, sur la mousseline qui recouvrait le réservoir du thermomètre, et l'on tournait celui-ci dans divers sens, jusqu'à ce que l'eau congelée formât une croûte uniforme de glace, de 1 millimètre environ d'épaisseur. D'autres fois on enveloppait ce réservoir d'une couche mince de neige humide, qui se congelait par l'abaissement de température qu'elle éprouvait à l'air. En tous cas, on ne commençait les observations que lorsque ce thermomètre, mis en expérience, était arrivé à l'état stationnaire, et l'on s'assurait, à la fin de chaque expérience, si le réservoir était encore complétement recouvert de glace. Les expériences ont été faites au mois de décembre 1846 et de janvier 1847.

PSYCHROMÈTRE.			TEMPÉRAT. de l'aspirateur	BAROMÈTRE.		FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES	
t	t'	$t - t'$	θ	H_0	p	$\frac{p}{\mathrm{P}}$	$\frac{x}{f}$	posit.	négat.
−2,89	−4,58	1,69	2,63	773,71	0,134	0,604	0,612	0,008	"
−2,22	−4,05	1,83	2,75	772,83	0,142	0,611	0,594	"	0,017
−3,47	−5,10	1,63	3,40	771,57	0,131	0,619	0,615	"	0,004
−2,88	−4,53	1,65	2,30	772,95	0,142	0,637	0,619	"	0,018
−3,71	−5,22	1,51	2,85	771,85	0,134	0,643	0,634	"	0,009
−5,69	−6,79	1,10	0,95	763,69	0,1205	0,673	0,702	0,029	"
−3,88	−5,12	1,24	2,42	773,98	0,140	0,680	0,696	0,016	"
−6,89	−7,74	0,89	0,76	764,76	0,1125	0,690	0,743	0,073	"
−6,26	−7,00	0,74	1,30	772,08	0,121	0,707	0,791	0,084	"
−7,63	−8,11	0,48	1,10	772,29	0,117	0,764	0,846	0,082	"
−3,19	−3,79	0,60	3,62	748,68	0,167	0,774	0,858	0,084	"
−5,64	−6,32	0,68	3,20	772,34	0,138	0,776	0,812	0,036	"
−0,13	−0,69	0,56	5,04	739,83	0,229	0,844	0,892	0,048	"
−0,83	−1,51	0,68	6,08	741,63	0,219	0,853	0,863	0,010	"
−1,30	−1,73	0,43	4,20	753,00	0,213	0,853	0,913	0,060	"
−2,93	−3,16	0,23	3,60	745,75	0,194	0,879	0,915	0,066	"

Les fractions $\frac{x}{f}$ ont été calculées en posant

$$A = 0{,}00075,$$

valeur qui est, en effet, plus petite que $A = 0{,}00100$, qui représentait, mieux que toute autre, l'ensemble des expériences de la cinquième série, faites dans la même localité, mais à des températures supérieures à 0 degré. On voit qu'avec cette valeur de A on représente, d'une manière satisfaisante, toutes les observations qui correspondent à des fractions de saturation moindres que 0,700; mais, pour toutes celles qui ont été faites dans un air plus rapproché de la saturation, cette valeur de A donne pour $\frac{x}{f}$ des fractions qui sont, en général, beaucoup trop grandes. Il faut faire $A = 0{,}0013$ pour représenter ces dernières. On ne peut expliquer ce résultat qu'en admettant que l'air très-humide perd en grande partie le pouvoir évaporant qu'il exerce sur la glace; de sorte que la température du thermomètre humide ne descend pas autant qu'elle le ferait si ce pouvoir évaporant restait constant. Il convient d'ailleurs de remarquer que, dans les basses températures, et dans l'air qui approche de la saturation, les différences de température des deux thermomètres étant très-petites, ne sont pas susceptibles d'être déterminées avec la même précision, et les forces élastiques de la vapeur à saturation changeant très-peu avec la température, le psychromètre doit perdre beaucoup de sa sensibilité.

Huitième série. — Cette série d'expériences a été faite par M. Izarn, dans les Pyrénées, pendant le mois de juillet 1845. Le psychromètre était placé dans la grande cour de l'auberge de Taverne, aux Eaux-Bonnes.

Expériences faites dans la cour de l'auberge de Taverne, à Eaux-Bonnes.

DATES.		PSYCHROMÈTRE.			TEMPÉRAT. de l'aspirateur	BAROMÈTRE.		FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES		OBSERVATIONS.
		t	t'	$t-t'$	θ	H_0	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	positives	négatives.	
	h m	°	°	°								
Juill. 14	7.30	15,54	11,86	3,68	16,35	702,24	0,4565	0,607	0,609	0,002	"	Beau temps calme.
15	6.30	13,14	11,37	1,77	16,24	702,60	0,5025	0,780	0,792	0,012	"	Temps couvert, brouillard sur la montagne.
15	9.00	14,25	11,64	2,61	16,26	701,98	0,4790	0,692	0,708	0,016	"	Temps couvert, pas de brouillard.
15	1.00	17,31	13,17	4,14	18,27	701,22	0,4905	0,587	0,590	0,003	"	Temps couvert, soleil à travers les nuages ; air un peu agité.
16	6.30	11,76	9,76	2,00	15,00	701,40	0,4480	0,760	0,753	"	0,007	Beau temps, très-calme.
17	8.00	15,61	11,89	3,72	16,20	700,49	0,4510	0,598	0,608	0,010	"	Beau temps.
18	7.15	16,61	12,92	3,69	17,91	701,01	0,4980	0,624	0,624	0,000	"	"
18	3.30	26,15	17,03	9,12	23,67	700,18	0,4905	0,350	0,345	"	0,005	"
19	6.30	21,14	15,44	5,70	21,63	696,91	0,5245	0,502	0,508	0,006	"	"
21	6.00	18,80	15,03	3,77	20,26	694,49	0,5860	0,643	0,642	"	0,001	"
21	8.00	22,93	16,27	6,66	21,13	694,39	0,5540	0,474	0,462	"	0,012	"
24	2.15	24,04	17,49	6,55	23,67	695,85	0,5960	0,492	0,484	"	0,008	Temps chaud, un peu couvert.
24	3.45	22,99	17,32	5,67	23,77	695,95	0,6080	0,525	0,535	0,010	"	"
27	3.15	18,44	14,28	4,16	19,85	701,74	0,5350	0,602	0,601	"	0,001	Air agité.
28	7.45	14,84	11,77	3,07	16,60	698,70	0,4695	0,657	0,665	0,008	"	"
30	6.15	10,43	8,17	2,26	13,25	700,07	0,3905	0,718	0,710	"	0,008	Beau temps, air calme.

L'ensemble de toutes ces observations se représente très-bien par la formule générale, en posant

$$A = 0,00090.$$

Neuvième série. — Cette dernière série d'expériences a été faite par M. Izarn, au mois d'août 1845, sur un plateau élevé et découvert des Pyrénées, dans les environs des Eaux-Bonnes. Les conditions sont ici beaucoup moins favorables pour des expériences précises; car tantôt le psychromètre se trouvait plongé dans les brouillards qui enveloppaient la montagne, tantôt il était soumis à l'action directe des rayons solaires. En tous cas, il n'était abrité d'aucun côté et exposé à tout vent.

DATES.		PSYCHROMÈTRE.			BAROMÈTRE.		FRACTIONS de saturation.		DIFFÉRENCES		OBSERVATIONS.
		t	t'	$t-t'$	H_0	p	$\frac{p}{P}$	$\frac{x}{f}$	posit.	négat.	
	h m	°	°	°	mm	gr					
Août 13	12.30	14,41	13,30	1,11	649,94	0,577	0,843	0,877	0,034	"	Temps couvert, assez calme, petite brise accidentelle le brouillard est près du lieu de l'observation.
13	2.00 s.	14,47	13,47	1,00	649,75	0,593	0,879	0,896	0,017	"	Mêmes circonstances atmosphériques.
13	3.30 s.	13,27	12,75	0,52	649,65	0,590	0,922	0,940	0,018	"	Temps couvert, calme ; le brouillard est très-près, il descend quelquefois jusqu'au lieu de l'observation.
15	9.45 m.	15,83	13,95	1,88	645,21	0,545	0,734	0,804	0,070	"	Temps assez calme, le soleil a frappé sur les thermomètres pendant une partie de l'expérience.
15	11.15 m.	13,79	12,37	1,42	645,33	0,5555	0,834	0,841	0,007	"	Le soleil est couvert.
15	12.45 m.	14,56	13,09	1,47	645,14	0,566	0,821	0,841	0,020	"	Les nuages qui couvrent le soleil sont moins épais.
15	2.00 s.	12,41	11,87	0,54	645,04	0,562	0,919	0,936	0,017	"	Le brouillard est très-près, il descend quelquefois jusqu'au lieu de l'observation.
15	3.30 s.	13,11	12,17	0,94	644,97	0,569	0,888	0,891	0,003	"	Le brouillard s'élève au commencement de l'expérience ; mais, à la fin, il envahit toute la montagne.
16	10 30 m.	12,33	11,77	0,56	644,05	0,549	0,889	0,934	0,045	"	Temps assez calme, petite brise ; le brouillard descend et environne bientôt l'appareil ; à la fin, le thermomètre sec se couvre de rosée et se met en équilibre de température avec le thermomètre mouillé.
16	12.30	10,44	9,92	0,52	644,15	0,499	0,915	0,934	0,019	"	Le brouillard s'élève au commencement de l'expérience ; mais, vers la fin, il envahit de nouveau le lieu des observat.
16	2.30 s.	9,52	9,52	0,00	644,32	0,507	0,980	1,000	0,020	"	Brouillard très-épais, tombant en pluie très-fine.
17	2.00 s.	14,29	13,06	1,23	644,17	0,5665	0,838	0,864	0,026	"	Temps calme couvert.
17	3.30 s.	13,59	12,68	0,91	644,04	0,569	0,874	0,896	0,022	"	Temps calme couvert.
17	4.45 s.	12,46	11,98	0,48	644,23	0,5765	0,932	0,944	0,012	"	Temps calme ; le brouillard descend des pics ; à la fin de l'expérience, il envahit le lieu des observations.
18	9.00 m	20,74	14,32	6,42	644,56	0,446	0,473	0,463	"	0,010	Le soleil frappe sur les therm. ; vent assez fort par interv.
18	10.45 m.	22,36	14,44	7,92	644,83	0,430	0,392	0,381	"	0,011	Le soleil frappe sur les therm. ; vent assez fort par interv. ; le soleil reste couvert pendant le dernier tiers de l'expér.
18	12.30	21,63	13,97	7,66	644,66	0,430	0,417	0,388	"	0,029	Temps assez calme, soleil couvert.
18	1.30 s.	23,67	14,92	8,75	644,11	0,426	0,378	0,348	"	0,030	Le soleil frappe sur les thermomètres.

En posant

$$A = 0,00090,$$

la formule représente l'ensemble des observations mieux qu'avec toute autre valeur de A; mais les divergences entre les résultats réels et ceux que l'on déduit de l'observation du psychromètre sont plus grandes que dans les autres séries qui ont été faites à des températures supérieures à o degré. Cela tient à ce que, dans la montagne, ces observations se font toujours dans des conditions défavorables, les thermomètres variant à chaque instant sous l'action éminemment variable du vent.

Les conclusions que je crois pouvoir déduire de l'ensemble des expériences qui précèdent, et de celles que j'ai exposées dans mon premier Mémoire sur l'hygrométrie, sont les suivantes :

1°. La formule théorique du psychromètre donnée par M. August ne peut pas être regardée comme l'expression véritable des faits, car elle ne tient pas compte de plusieurs circonstances qui exercent une grande influence sur les indications de cet instrument. Les températures relatives des thermomètres sec et mouillé ne dépendent pas seulement de l'état de saturation de l'air; elles dépendent encore de ses divers états d'agitation, et des conditions locales dans lesquelles l'instrument est placé. Ces thermomètres indiquent, en effet, des résultantes qui dépendent de la température propre de l'air ambiant, de la radiation calorifique variable des corps environnants, et, en outre, pour le thermomètre mouillé, du pouvoir évaporant (peut-être variable avec la température) que l'air exerce sur l'eau, dans les conditions de température, de saturation et de mouvement, où l'instrument se trouve. En donnant au psychromètre un mouvement rapide de translation circulaire autour d'un axe vertical, on diminue l'influence de l'agitation variable de l'air et celle des conditions locales;

mais on détruit la simplicité, qui fait le principal mérite du psychromètre.

M. Walferdin a proposé dernièrement de se servir, pour les observations psychrométriques, d'un seul thermomètre, dont le réservoir, enveloppé de mousseline, est successivement sec et mouillé. On fait tourner rapidement, en fronde, le thermomètre sec, et l'on fait la lecture qui donne la température de l'air : on mouille ensuite la mousseline, on fait tourner de nouveau l'instrument, et la température qu'il indique alors donne la valeur de t', qu'il faut introduire dans la formule. Cette manière d'opérer a l'inconvénient de mettre l'observateur très-près des instruments qu'il observe, circonstance qu'il faut toujours éviter, puisqu'elle influe nécessairement sur l'état hygrométrique de l'air. De plus, comme il s'écoule toujours un certain temps entre la lecture du thermomètre sec et celle du même thermomètre humide, on n'est pas certain, surtout à l'extérieur, où l'agitation de l'air est incessamment variable, si les deux températures correspondent au même état de l'air. L'erreur qui peut résulter de cette non-coïncidence est loin d'être négligeable, car elle porte sur la différence des températures $(t - t')$, qui est souvent très-petite, surtout dans les basses températures. Dans tous les cas, si l'on voulait opérer de cette manière, il faudrait déterminer, par une série d'expériences directes et analogues à celles que j'ai décrites dans ce Mémoire, la valeur du coefficient A qui s'y applique.

Pour éviter l'influence de l'agitation variable de l'air, M. Belli a proposé de renfermer le psychromètre dans un tube qui communique, par une de ses extrémités, avec l'air, et, par l'autre, avec un soufflet aspirant à double effet, que l'on fait mouvoir de la même manière dans chaque expérience.

Mais il est à craindre que les températures des deux thermomètres soient notablement influencées par les changements de température que l'air peut subir dans cet état

factice de mouvement rapide, à travers un tube étroit où il rencontre des obstacles. Mais encore faudra-t-il, pour chaque disposition d'appareil et pour la vitesse de courant adoptée par chaque observateur, déterminer, par des expériences directes, la valeur de A qui convient pour sa manière d'opérer. Je ferai d'ailleurs remarquer, qu'en opérant comme le propose M. Belli, l'observation du psychromètre donne lieu à une opération aussi compliquée que celle de l'hygromètre condenseur, et qu'il n'y a plus alors aucune raison pour lui donner la préférence sur ce dernier instrument, dont les indications sont absolument certaines.

2°. Les expériences des première, deuxième, troisième, quatrième et huitième séries prouvent néanmoins que la formule

$$x = f' - A(t - t')H,$$

appliquée aux observations d'un psychromètre placé dans un espace fermé, ou à l'air libre quand il est convenablement abrité contre l'action du vent et contre celle des rayons solaires directs, peut représenter, avec une précision suffisante pour des observations de ce genre, les divers états habituels d'humidité de l'air dans nos climats tempérés, pourvu que, *dans chaque localité,* on ait soin de déterminer la valeur du coefficient A par des expériences directes.

La valeur de ce coefficient a été trouvée :

Dans une petite chambre fermée.	A = 0,00128
Dans une vaste salle fermée.	A = 0,00100
Dans la même salle, lorsque deux fenêtres opposées étaient ouvertes.	A = 0,00077
Dans une grande cour carrée, entourée de constructions élevées, le psychromètre étant exposé au nord.	A = 0,00074
Dans la cour de l'auberge de Taverne, aux Eaux-Bonnes (Pyrénées).	A = 0,00090

3°. Lorsque le psychromètre est placé dans une localité

où il peut éprouver l'action plus directe de certains vents que d'autres, ses indications, dans des conditions variées, ne peuvent plus être représentées, avec la même exactitude, par une formule unique. On le reconnaît facilement sur les expériences de la cinquième série, qui ont été faites dans la cour sud du Collége de France. On le remarque également dans les expériences de la neuvième série, que M. Izarn a faites sur un plateau très-élevé et entièrement découvert des Pyrénées. Mais, dans ce dernier cas, les écarts de la formule par rapport à l'état de saturation réel, ne sont pas assez considérables pour que l'on ne puisse pas regarder les indications du psychromètre comme des approximations suffisantes : bien entendu que la valeur du coefficient A avait été déterminée par les observations elles-mêmes. Cette valeur était, pour le plateau élevé des Pyrénées,

$$A = 0,00090.$$

4°. Lorsque le psychromètre est exposé aux rayons directs du soleil, pourvu que la quantité d'eau qui arrive sur la mousseline du thermomètre mouillé soit suffisante pour la maintenir complétement imbibée, ses indications sont encore représentées d'une manière satisfaisante par la formule qui s'applique au même psychromètre placé à l'ombre. On trouve, en effet, dans la huitième série, faite sur le plateau élevé des Pyrénées, plusieurs expériences pendant lesquelles le soleil frappait directement sur les thermomètres, et ces expériences présentent, avec la formule, le même accord que celles qui ont été faites à l'ombre. Les expériences de la sixième série, qui ont été faites dans la cour sud du Collége de France, l'appareil étant en plein soleil, semblent conduire à la même conclusion.

5°. Dans les circonstances atmosphériques où l'eau gèle à la surface du thermomètre mouillé, et qui correspondent toujours à des températures de l'air inférieures à 0 degré, ou très-peu supérieures à 0 degré, le psychromètre devient

de moins en moins sensible, parce que les variations de la force élastique de la vapeur d'eau à saturation avec la température deviennent de plus en plus faibles à mesure que la température baisse. Les expériences de la septième série prouvent qu'une même valeur de A ne peut plus représenter les véritables fractions de saturation dans toutes les parties de l'échelle hygrométrique. Il est nécessaire de déterminer au moins deux de ces valeurs, l'une pour l'air qui approche de la saturation, et l'autre pour l'air qui en est éloigné. Mais il est à craindre que ces valeurs de A ne conviennent pas pour toutes les températures basses, et qu'elles changent sensiblement avec ces températures. C'est un point qui ne peut être éclairci que par les observateurs qui habitent les contrées très-froides, car, dans nos climats, on a rarement l'occasion de faire des observations dans de semblables conditions.

Il me paraît inutile de chercher une formule qui représente les observations psychrométriques mieux que ne peut le faire la formule simplifiée de M. August, car les indications de l'instrument sont évidemment influencées par des circonstances locales et accidentelles dont le calcul ne peut pas tenir compte. Le *psychromètre doit être considéré comme un instrument empirique,* analogue à l'hygromètre à cheveu de Saussure; il a seulement, sur ce dernier instrument, l'avantage d'être beaucoup moins altérable; mais ses indications sont encore plus dépendantes des circonstances locales. Il est à désirer que les observateurs se convainquent bien de cette vérité, afin qu'ils ne continuent pas à observer avec des instruments sur les indications desquels ils ne possèdent aucune donnée certaine, et à entasser des observations douteuses, qui seront beaucoup plus nuisibles qu'utiles aux vrais progrès de la météorologie.

Si l'on persiste à se servir du psychromètre pour les observations hygrométriques continues, et ce sont les seules, à mon avis, qui présentent de l'intérêt, il conviendra de

disposer l'instrument, autant que possible, dans un espace assez vaste, mais convenablement abrité par les constructions environnantes pour que les thermomètres ne soient pas exposés à l'action directe du vent. Il faudra déterminer la constante A de la formule

$$x = f' - A(t - t')H,$$

qui convient à la localité choisie, par des expériences comparatives, soit avec l'hygromètre à condensation, soit par la méthode chimique. Pour faire cette détermination, on choisira de préférence les moments où l'air est éloigné de la saturation, parce qu'alors le terme affecté de A a une valeur numérique plus grande. Il sera même convenable de déterminer la constante A pour deux portions différentes de l'échelle thermométrique : la première entre 0 et 10 degrés, la seconde entre 10 et 30 degrés. Il est probable que ces deux valeurs ne seront pas identiques, et l'on emploiera chacune d'elles entre les limites de température pour lesquelles elle a été déterminée. En opérant ainsi, on sera certain de déduire des observations du psychromètre des valeurs de la fraction de saturation de l'air qui ne différeront pas de plus de $\frac{1}{40}$ des véritables valeurs, et c'est là une approximation parfaitement suffisante pour des observations de ce genre.

Si l'on désirait une approximation plus grande, il faudrait avoir recours à l'hygromètre condenseur. La meilleure disposition à donner à cet instrument me paraît être celle que j'ai décrite dans mon premier Mémoire (page 196); seulement, on pourrait remplacer le petit aspirateur que j'y ai figuré, par un aspirateur double à retournement, analogue à celui de Brunner, et établi à poste fixe; on éviterait ainsi la peine de remplir fréquemment l'aspirateur. En donnant à chacun des vases de cet aspirateur une capacité de 10 à 15 litres, on pourra, sans le retourner, faire au moins vingt ou trente observations consécutives, c'est-à-dire

plus qu'on n'en fait généralement dans un observatoire pendant toute une journée. Le liquide dont on remplirait l'hygromètre serait de l'éther pendant la saison d'hiver, de l'alcool ou mieux de l'esprit-de-bois pendant l'été. Il serait facile, d'ailleurs, de maintenir ce liquide au niveau convenable dans le petit vase d'argent, sans avoir besoin de démonter celui-ci fréquemment. A cet effet, on ferait communiquer ce vase par le bas, au moyen d'un très-petit tube d'argent, avec un réservoir qui contiendrait une quantité un peu considérable du liquide volatil, et qui fournirait continuellement la petite quantité qui s'évapore.

RECHERCHES SUR LES ACIDES ORGANIQUES ANHYDRES;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

Présentées à l'Académie des Sciences, les 17 mai et 14 juin 1852.

Une des hypothèses les mieux accréditées, les plus populaires, et qui, aux yeux de bien des chimistes, passe pour une vérité parfaitement acquise à la science, c'est l'existence d'un acide anhydre dans tous les sels oxygénés, minéraux et organiques. Alors même qu'on ne parvient pas à isoler un semblable acide anhydre en faisant agir des corps avides d'eau sur les acides dits *hydratés*, tels que l'acide acétique ou l'acide benzoïque, ces chimistes n'en admettent pas moins comme suffisamment démontrée la présence d'un acide anhydre dans les benzoates, dans les acétates, et, en général, dans tous les sels organiques. A l'appui de cette opinion, ils citent la production aisée d'un petit nombre d'acides anhydres correspondant aux camphorates, aux succinates, aux tartrates, aux lactates, etc., acides anhydres qu'on obtient simplement par l'action de la chaleur sur les acides hydratés, et qui présentent la plupart des caractères propres aux acides anhydres de la chimie minérale.

Un coup d'œil sur la liste des acides organiques anhydres qu'on parvient à produire ainsi par déshydratation, fait voir qu'ils correspondent tous à des acides hydratés considérés comme *bibasiques*. Voici, en effet, les anhydrides qu'on a obtenus :

Acide succinique anhydre	$C^4 H^4 O^3$,
Acide maléique anhydre	$C^4 H^2 O^3$,
Acide tartrique anhydre	$C^4 H^4 O^5$,
Acide pyrotartrique anhydre.....	$C^5 H^6 O^3$,
Acide citraconique anhydre......	$C^5 H^4 O^3$,
Acide lactique anhydre.........	$C^6 H^{10} O^5$,
Acide phtalique anhydre........	$C^8 H^4 O^3$,
Acide camphorique anhydre.....	$C^{10} H^{14} O^3$.

Quant aux acides réputés monobasiques, il n'en est aucun avec lequel on ait jusqu'à présent pu produire un semblable anhydride.

Lorsqu'on se place au point de vue de la théorie dualistique, en admettant la préexistence de l'eau dans tous les acides hydratés, il est difficile de concevoir pourquoi on ne peut pas aussi bien enlever l'eau aux acides monobasiques qu'aux acides bibasiques, pourquoi on déshydrate aisément l'acide succinique ou l'acide tartrique, tandis que l'acide benzoïque ou l'acide acétique résistent aux agents de déshydratation.

Cette différence de manière d'être entre les deux catégories d'acides en présence des agents de déshydratation, se retrouve d'une manière également marquée dans d'autres caractères, par exemple dans la faculté de produire des acides viniques et des acides amidés. En effet, les acides qui fournissent des anhydrides donnent aussi des acides viniques et des acides amidés, tandis que ce genre de combinaisons ne s'obtient pas avec les acides organiques monobasiques.

Dans le système d'idées que nous essayons, M. Laurent et moi, de faire prévaloir, cette impossibilité d'obtenir des

anhydrides par la déshydratation des acides monobasiques, est une conséquence nécessaire de la constitution de ces acides : selon nous, les acides monobasiques ne renferment pas une molécule d'eau, ainsi que le suppose la théorie dualistique ; nous distinguons précisément les acides monobasiques des acides bibasiques, en ce que ces derniers seulement renferment, dans leur molécule, l'hydrogène basique nécessaire à l'élimination d'une molécule d'eau.

Cette différence de constitution peut être rendue évidente par la notation, si l'on considère tous les acides comme des hydracides renfermant, dans leur molécule, 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène pouvant s'échanger pour du métal, suivant que ces acides sont monobasiques, bibasiques ou tribasiques. Dans cet ordre d'idées, l'eau elle-même H^2O est un acide bibasique, au même titre que l'hydrogène sulfuré H^2S, car on peut, dans l'eau comme dans ce dernier acide, remplacer par du métal soit 1 atome, soit 2 atomes d'hydrogène, de manière à produire un hydrate MHO ou un oxyde M^2O métalliques. Or, si H^2O représente la composition d'une molécule d'eau, la molécule d'un acide monobasique comme l'acide benzoïque, doit se formuler par une expression où n'entre qu'un seul atome d'hydrogène basique, c'est-à-dire d'hydrogène pouvant s'échanger pour du métal, tandis que la molécule d'un acide bibasique comme l'acide succinique, doit s'écrire par une formule contenant 2 atomes d'hydrogène basique, c'est-à-dire autant qu'en renferme une molécule d'eau elle-même :

Acide benzoïque.........	$C^7H^5O^2(H)$,
Benzoates neutres........	$C^7H^5O^2(M)$,
Acide succinique.........	$C^4H^4O^4(H^2)$,
Succinates neutres........	$C^4H^4O^4(M^2)$.

On voit, par ces formules, que la molécule de l'acide benzoïque ne peut pas, comme la molécule de l'acide succinique, éliminer, par l'effet d'une simple déshydratation,

les 2 atomes d'hydrogène basique nécessaires à la production de 1 molécule d'eau. La théorie dualistique ne rend pas compte de cette propriété des acides monobasiques, car elle y admet, comme dans les acides bibasiques, de l'eau toute formée :

Acide benzoïque......	$C^{14}H^5O^3, HO$	ou	$C^{14}H^{10}O^3, H^2O$,
Acide succinique	$C^8H^4O^6, 2HO$	ou	$C^8H^8O^6, 2H^2O$.

Mais si la constitution des acides monobasiques s'oppose, dans mon opinion du moins, à la formation des anhydrides par la déshydratation d'une molécule d'un semblable acide, cette constitution n'exclut pas, on le conçoit, l'existence de corps renfermant les éléments de 2 molécules d'un acide monobasique moins 1 molécule d'eau; en d'autres termes, elle n'est pas contraire à l'existence d'acides anhydres dont la formule serait double par rapport à celle de leur acide monobasique, et qu'on obtiendrait autrement que par des agents de déshydratation.

Depuis la belle découverte de l'acide nitrique anhydre, par M. Deville, on ne pouvait plus, en effet, mettre en doute la possibilité de transformer les acides monobasiques en anhydrides, par des procédés appropriés. M. Deville, il est vrai, et les autres partisans des idées dualistiques, n'admettent pas la duplication de la formule de l'acide nitrique anhydre, qui, pour ces chimistes, est simplement

$$NO^5 \quad \text{ou} \quad N^2O^5,$$

les nitrates neutres étant

$$NO^5, MO \quad \text{ou} \quad N^2O^5, MO.$$

Mais, dans ma manière de voir, il faut écrire

$$N^2O^5$$

la molécule de l'acide nitrique anhydre, et

$$NMO^3$$

la molécule des nitrates neutres.

Les expériences consignées dans ce travail donneront, je l'espère, les preuves les plus concluantes en faveur de ces derniers rapports, sur lesquels j'ai réussi à fonder un procédé général qui fournit aisément les acides anhydres correspondant aux acides organiques monobasiques, semblables aux acides acétique, benzoïque, cuminique, etc.

Voici les rapprochements qui m'ont conduit à ce procédé.

Quelle que soit la manière dont on considère la constitution de l'alcool et de l'éther, il existe entre la molécule de l'alcool et la molécule de l'éther, les mêmes rapports de composition qu'entre la molécule d'un acide monobasique et la molécule de l'acide anhydre correspondant. Dans la théorie dualistique, ces rapports s'expriment par les formules suivantes :

Alcool (hydrate d'oxyde d'éthyle)..	$C^4H^{10}O, H^2O$;
Éther (oxyde d'éthyle)..........	$C^4H^{10}O$.

J'ai le premier insisté sur l'incorrection de ces formules, et, dès 1842, j'ai admis qu'il faut ou doubler la formule de l'éther en conservant la formule de l'alcool, ou dédoubler la formule de l'alcool en conservant la formule de l'éther (*); mais il manquait à mon opinion la preuve expérimentale, qui n'a été enfin donnée, comme on sait, que dans ces derniers temps, par MM. Williamson et Chancel.

Or, puisqu'il était démontré, par les expériences de ces chimistes, que la molécule de l'éther renferme en vérité C^4, l'alcool contenant C^2, on devait, si le même rapport existe entre les acides monobasiques et les anhydrides correspondants, produire les acides anhydres par des doubles décompositions semblables à celles qui donnent l'éther au moyen de l'alcool.

J'ai tenté l'expérience, et les résultats de mes recherches

(*) *Revue scientifique* tome X, page 160.

sont venus confirmer ma supposition. C'est, en effet, par double décomposition, au moyen des chlorures correspondant aux acides monobasiques, et de leurs sels de soude ou de potasse, que j'obtiens facilement les anhydrides de ces acides; et de même qu'on produit des éthers doubles, l'éther méthyléthylique ou éthylamylique, avec le sel de potasse d'un alcool et le chlorure d'un autre alcool, je prépare des anhydrides doubles en faisant réagir des chlorures et des sels alcalins correspondant à des acides différents.

PRÉPARATION DES CHLORURES CORRESPONDANT AUX ACIDES MONOBASIQUES.

On doit à M. Cahours (*) un excellent procédé pour préparer les chlorures de plusieurs acides organiques : il consiste à traiter ceux-ci par le perchlorure de phosphore, et à séparer par la distillation les chlorures en question de l'oxychlorure de phosphore produit en même temps. Cette méthode, toutefois, n'est applicable que dans les cas où le chlorure cherché présente un point d'ébullition de beaucoup supérieur au point d'ébullition de l'oxychlorure de phosphore : elle est fort avantageuse pour les acides benzoïque, cuminique, cinnamique, etc., dont les chlorures n'entrent en ébullition que vers 200 degrés et même au-dessus, température assez élevée pour qu'on puisse toujours purifier le produit de l'oxychlorure de phosphore, qui bout à 110 degrés. Mais lorsqu'il s'agit de chlorures plus volatils, il est presque impossible de les avoir, par ce procédé, exempts d'oxychlorure de phosphore.

D'ailleurs, l'action que le perchlorure de phosphore exerce sur les acides organiques, n'est pas simplement une double décomposition : elle se compose à la vérité de deux actions successives, ainsi que l'atteste le dégagement simultané du gaz chlorhydrique. Voici, en effet, comment on

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIII, page 337.

peut formuler la décomposition de l'acide benzoïque :

$$C^7H^6O^2 + PCl^5 = C^7H^6OCl^2 + POCl^3$$

$$C^7H^6OCl^2 = HCl + C^7H^5OCl.$$

Chlor. de benzoïle.

Il semble d'abord se former un chlorhydrate de chlorure, lequel se dédouble presque aussitôt en acide chlorhydrique et en chlorure.

Par une série de considérations que j'exposerai ailleurs, j'ai été conduit à penser que l'oxychlorure de phosphore, et non le perchlorure, est à l'acide phosphorique ce que le chlorure de benzoïle est à l'acide benzoïque; que, par conséquent, l'oxychlorure de phosphore est le véritable *chlorure de phosphoryle*, et qu'il doit faire la double décomposition avec les sels des acides organiques, de manière à donner les chlorures correspondants. C'est, en effet, ce qui a lieu, ainsi que le démontre l'expérience.

L'oxychlorure de phosphore agit très-énergiquement sur un grand nombre de sels, déjà à la température ordinaire, en produisant du phosphate et un chlorure volatil; on obtient ainsi, avec le benzoate de soude, du chlorure de benzoïle, avec le cuminate de soude, du chlorure de cumyle, etc. :

(1) $$POCl^3 + 3C^7H^5NaO^2 = PO^4Na^3 + 3C^7H^5ClO.$$

Oxychlor. de phosphore. — Benzoate de soude. — Phosphate de soude. — Chlorure de benzoïle.

L'oxychlorure de phosphore est extrêmement avantageux pour la préparation des chlorures, aussi bien que des anhydrides, des acides monobasiques; suivant qu'on le fait agir en excès ou en quantité faible sur un sel organique, il produit le chlorure ou l'acide anhydre correspondant. Si l'on emploie l'oxychlorure en léger excès ou qu'on ne dépasse pas 3 molécules de sel pour 1 molécule d'oxychlorure, il se produit la double décomposition formulée dans l'équation précédente (1); si l'on emploie, au contraire, un

excès de sel organique, dans les proportions de 6 molécules pour 1 molécule d'oxychlorure, le chlorure, produit dans la première double décomposition, réagit sur une nouvelle proportion de sel organique, et il se fait ainsi de l'acide anhydre, d'après l'équation suivante :

$$(2)\quad 3\,C^7H^5ClO + 3\,C^7H^5NaO = 3\,ClNa + 3\,C^{14}H^{10}O^3.$$

Chlorure de benzoïle.	Benzoate de soude.	Chlor. de sodium.	Ac. benzoïque anhydre.

L'oxychlorure de phosphore me paraît destiné à devenir, entre les mains du chimiste, un agent de métamorphose très-important : je n'en connais pas dont l'action soit à la fois aussi nette que vive et prompte ; et, si l'on songe que les chlorures organiques qu'il produit par double décomposition, réagissent avec énergie sur les alcools et les alcalis, de manière à donner des éthers et des amides, on conçoit le grand nombre d'applications que lui réserve l'avenir. J'ai pu, à l'aide de l'oxychlorure de phosphore, me procurer certains chlorures volatils qu'on ne réussit pas à obtenir purs par la méthode de M. Cahours : c'est ainsi qu'entre autres, j'ai isolé le chlorure acétique et le chlorure butyrique. Je ne doute pas qu'avec le même agent, on ne produise beaucoup d'autres chlorures correspondant à des acides monobasiques : quelques expériences que j'ai déjà faites sous ce rapport avec M. Chancel (*), ont donné le chlorure de l'acide sulfobenzidique ou phénylsulfureux, le chlorure de l'acide éthylsulfureux, etc.

Le *protochlorure de phosphore* PCl^3 fait aussi la double décomposition avec les benzoates, les acétates, les cuminates, etc., à base de métal alcalin ; la réaction, très-énergique à la température ordinaire comme avec l'oxychlorure, donne des chlorures organiques, ainsi qu'un résidu de phosphite ; mais, outre que le protochlorure de phos-

(*) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXV, page 690.

phore se combine quelquefois avec certains chlorures organiques ainsi produits, il a l'inconvénient de donner un résidu que la chaleur altère aisément, de manière que les liquides qu'on recueille à la distillation contiennent ordinairement de petites quantités de matières phosphorées. Je préfère donc l'oxychlorure toutes les fois que l'opération exige l'emploi d'une chaleur élevée.

Il n'est malheureusement pas aisé de se procurer de grandes quantités d'oxychlorure de phosphore par l'action directe de la vapeur d'eau sur le perchlorure, suivant le procédé de M. Wurtz. J'ai vainement essayé de substituer à l'eau des sels renfermant de l'eau de cristallisation, tels que l'alun ou le phosphate de soude; la réaction entre ces sels et le perchlorure est tout aussi énergique qu'avec l'eau, de sorte qu'on perd toujours beaucoup de matière qui passe à l'état d'acide phosphorique, lors même qu'on opère sur des quantités équivalentes, exactement pesées. J'ai trouvé enfin un procédé de préparation qui mérite de fixer l'attention des chimistes, autant par sa simplicité que par la réaction sur laquelle il est fondé : il consiste à distiller le perchlorure de phosphore avec la moitié de son poids d'acide oxalique *parfaitement desséché :*

$$PCl^5 + C^2H^2O^4 = PCl^3O^2 + 2\,HCl + CO + CO^2.$$

On ne recueille ainsi que de l'oxychlorure de phosphore, tandis que les autres éléments se dégagent à l'état de gaz chlorhydrique, oxyde de carbone et acide carbonique, sans qu'il y ait de résidu d'acide phosphorique, si l'acide oxalique a été préalablement privé de toute son eau de cristallisation; cette dernière condition est importante à observer. On peut, avec moins d'avantage, il est vrai, substituer à l'acide oxalique tout autre *acide bibasique*, par exemple l'acide tartrique ou l'acide succinique; mais, dans ce cas, on a un résidu d'acide anhydre, tartrique ou succinique.

Il est également avantageux de recueillir l'oxychlorure de phosphore qu'on obtient en grande quantité dans la préparation du chlorure de benzoïle et des chlorures analogues par les acides correspondants et le perchlorure de phosphore, d'après le procédé de M. Cahours. On n'a qu'à mettre ensemble tout l'oxychlorure qui se produit dans ces préparations, et à le soumettre à une nouvelle rectification, en ne recueillant que ce qui passe entre 110 et 115 degrés; on peut même, pour la préparation du chlorure acétique, se servir des portions d'oxychlorure encore mêlées de chlorure de benzoïle, et qui passent à une température plus élevée.

Le seul inconvénient, à la vérité assez grave, que présente le maniement de tous ces chlorures, c'est l'action pernicieuse que leur vapeur exerce sur les voies respiratoires; il est difficile de s'en garantir parfaitement dans toutes les opérations, et l'on ne s'y expose pas sans que le poumon s'en ressente. Le plus souvent, ce n'est qu'un ou deux jours après avoir manié ces corps qu'on en éprouve les effets, qui consistent ordinairement en une bronchite opiniâtre, quelquefois avec crachements de sang. Aussi, pour ménager ma santé, ai-je dû abréger ces recherches, et ne m'occuper, dans ce premier travail, que des termes les plus importants de la nouvelle série de corps, me réservant d'ailleurs de compléter celle-ci dans un second Mémoire.

Chlorure acétique.

On prépare aisément le chlorure acétique, en introduisant dans une cornue tubulée de l'acétate de potasse fondu, et en y faisant arriver de l'oxychlorure de phosphore; la réaction est très-vive, et le mélange s'échauffe assez pour qu'on n'ait pas besoin de chaleur extérieure. On fait bien de refroidir le récipient où l'on recueille le produit de la distillation; il convient aussi de ne faire arriver l'oxychlorure que goutte à goutte, à l'aide d'un tube effilé fixé dans

le bouchon que porte la tubulure de la cornue. Une ou deux rectifications sur de nouvel acétate de potasse légèrement chauffé à l'aide d'un ou deux petits charbons, suffisent pour débarrasser le produit de l'oxychlorure de phosphore qu'il aurait entraîné; finalement, on rectifie le produit en y maintenant un thermomètre, et l'on recueille le liquide qui passe à 55 degrés. Il ne faudrait pas répéter inutilement les rectifications sur l'acétate de potasse, parce qu'à chaque opération il s'en perd une certaine quantité qui passe à l'état d'acide acétique anhydre. On s'assure aisément de l'absence de l'oxychlorure de phosphore dans le chlorure acétique, en le dissolvant dans l'eau, saturant par l'ammoniaque et ajoutant du sulfate de magnésie : si le chlorure acétique est pur, la solution n'est alors pas troublée par du phosphate ammoniaco-magnésien.

Si l'on emploie du protochlorure de phosphore pour préparer le chlorure acétique, le produit de la distillation dépose, au bout d'un ou de deux jours, une certaine quantité d'une matière cristalline blanc-jaunâtre, très-déliquescente, et qui se dissout dans l'eau avec bruit comme le protochlorure de phosphore. Cette matière n'est pas volatile sans décomposition : elle se charbonne par la chaleur, et dégage une odeur phosphorée. Elle paraît être une combinaison de chlorure phosphoreux et de chlorure acétique. Il vaut donc mieux employer l'oxychlorure de phosphore pour la préparation du chlorure acétique.

Obtenu comme il a été dit précédemment, le chlorure acétique se présente sous la forme d'un liquide incolore, fort mobile, très-réfringent, plus pesant que l'eau, fumant légèrement à l'air humide. Son odeur suffocante rappelle à la fois celle de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique; ses vapeurs irritent vivement les yeux et le poumon. Il entre en ébullition à 55 degrés. Sa densité à l'état liquide est de 1,125 à 11 degrés.

La composition du chlorure acétique a été établie par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},515$ de matière ont donné 0,579 d'acide carbonique et 0,1845 d'eau.

$0^{gr},266$ de matière ont donné 0,487 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},302$ de matière ont donné 0,338 d'acide carbonique et 0,107 d'eau.

$0^{gr},201$ de matière ont donné 0,367 de chlorure d'argent.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone........	30,66	30,52
Hydrogène.....	3,97	3,93
Chlore.........	45,30	45,17
Oxygène.......	20,07	20,38
	100,00	100,00

Le calcul exige :

C^2...........	24,0	30,57
H^3...........	3,0	3,85
Cl...........	35,5	45,22
O...........	16,0	20,36
	78,5	100,00

La formule précédente est confirmée par la densité de vapeur du chlorure acétique. Voici les résultats de l'expérience :

Température de l'air..........	11°
Pression atmosphérique.......	754^{mm}
Température de la vapeur.....	180°
Excès de poids du ballon......	$0^{gr},256$
Capacité du ballon...........	$270^{cc},5$
Air restant................	10^{cc}
Densité de la vapeur.........	2,87

D'après la théorie, on a :

2 volumes de vapeur de carbone.....	1,658
3 volumes d'hydrogène............	0,207
1 volume de chlore..............	2,470
1 volume d'oxygène..............	1,105

$$\frac{5,440}{2} = 2,72$$

Lorsqu'on verse quelques gouttes de chlorure acétique dans l'eau, elles tombent d'abord au fond, puis elles s'y dissolvent en sautillant au sein du liquide, à la manière de l'oxychlorure de phosphore : il ne se produit ainsi que de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique (*) :

$$C^2H^3ClO + H^2O = C^2H^4O^2 + HCl.$$

Si l'on verse quelques gouttes d'eau sur le chlorure acétique, la réaction est tellement violente, qu'il en résulte une véritable explosion.

L'ammoniaque et l'aniline agissent sur le chlorure acétique avec beaucoup d'énergie. Avec l'aniline, on obtient un composé nouveau, que je décrirai plus loin sous le nom d'*acétanilide*.

Lorsqu'on chauffe légèrement du chlorure acétique avec du zinc métallique dans un tube bouché, le métal s'attaque vivement, et il se produit une matière brune, goudronneuse : l'eau ajoutée à ce produit en sépare des flocons bruns (qui se rassemblent par la chaleur en une masse brune et poisseuse), en même temps qu'elle développe une odeur éthérée particulière; le liquide aqueux renferme du chlorure de zinc.

Le sulfure de plomb et le chlorure acétique réagissent vivement; il distille un liquide incolore, doué d'une odeur fort désagréable qui rappelle celle de l'urine de chat. Ce liquide est soluble dans l'eau; la solution donne par le bichlorure de mercure un précipité d'abord blanc, puis jaune. Ce précipité noircit par la potasse caustique. Lorsqu'on fait bouillir la solution où s'est formé le précipité, elle dégage de l'acide acétique. Le précipité, lavé à l'eau chaude et desséché au bain-marie, donne, par la calcina-

(*) L'aldéhyde perchloré C^2Cl^4O de M. Malaguti représente évidemment le chlorure de l'acide trichloracétique. L'eau le transforme, en effet, en acide chlorhydrique et en acide trichloracétique.

tion, un sublimé blanc de protochlorure de mercure, une matière jaune, beaucoup d'acide acétique (anhydre?) et du sulfure de mercure. Le liquide fétide qui se produit par le chlorure acétique et le sulfure de plomb est probablement le *sulfure acétique*.

Chlorure butyrique.

On le prépare de la même manière que le chlorure acétique, mais, comme il est beaucoup moins volatil que ce dernier corps, il est nécessaire de peser les matières réagissantes, afin d'éviter la formation d'une quantité trop considérable d'acide butyrique anhydre. J'emploie 2 parties de butyrate de soude bien desséché (3 molécules) pour 1 partie environ d'oxychlorure de phosphore; il est avantageux d'introduire peu à peu le sel réduit en poudre dans l'oxychlorure : si l'on faisait l'inverse, en faisant tomber l'oxychlorure liquide dans le sel, il pourrait se faire immédiatement beaucoup d'acide butyrique anhydre, la réaction se faisant déjà à froid d'une manière très-vive, et chaque goutte d'oxychlorure rencontrant alors un excès de sel. On distille le mélange quand tout l'oxychlorure est introduit, et l'on rectifie le produit liquide sur une très-petite quantité de butyrate, en ayant soin de maintenir la température aussi basse que possible, afin d'éviter la distillation de l'acide butyrique anhydre produit dans cette rectification.

Le chlorure butyrique est un liquide incolore, très-mobile et réfringent, plus pesant que l'eau et fumant légèrement à l'eau. Son odeur piquante rappelle à la fois celle de l'acide butyrique et de l'acide chlorhydrique; il bout sans altération à 95 degrés environ.

$0^{gr},333$ de matière ont donné 0,549 d'acide carbonique et 0,201 d'eau.

$0^{gr},201$ de matière ont donné 0,269 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire, en centièmes :

Carbone	44,96
Hydrogène	6,70
Chlore	33,07
Oxygène	15,27
	100,00

La formule

$$C^4H^7ClO$$

exige :

C^4	48,0	45,07
H^7	7,0	6,57
Cl	35,5	33,33
O	16,0	15,03
	106,5	100,00

L'eau décompose immédiatement le chlorure butyrique en acide butyrique et en acide chlorhydrique :

$$C^4H^7ClO + H^2O = C^4H^8O^2 + HCl.$$

La réaction est moins vive qu'avec le chlorure acétique.

Le chlorure butyrique agit très-vivement sur l'aniline en produisant de l'acide chlorhydrique et un composé nouveau que nous décrirons plus bas sous le nom de *butyranilide*.

ANHYDRIDES DES ACIDES MONOBASIQUES.

Acide benzoïque anhydre, ou benzoate benzoïque.

Ce composé est le premier acide anhydre que j'aie obtenu, en cherchant à résoudre, par la voie de l'expérience, le problème de la constitution de cette classe de corps.

Voici l'expérience qui est devenue le point de départ de mes recherches. Qu'on dessèche du benzoate de soude, qu'on mélange ce sel par quantités équivalentes avec du chlorure de benzoïle (à peu près parties égales), et qu'on porte le mélange, placé dans un bain de sable, à la température de 130 degrés, il se fera une solution limpide, et,

à quelques degrés au-dessus de la température indiquée, on verra se séparer du sel marin. On laisse refroidir le produit et on le lave à l'eau froide et au carbonate de soude; il reste ainsi, à l'état insoluble, une matière blanche qui n'est autre chose que de l'acide benzoïque anhydre, entièrement pur; la réaction est d'une netteté parfaite. On peut faire cristalliser ce produit en le faisant dissoudre à chaud dans une petite quantité d'alcool; il se dépose alors par le refroidissement, sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu en beaux prismes obliques, entièrement incolores. Il faut, toutefois, se garder d'employer, pour la dissolution de l'acide benzoïque anhydre, plus d'alcool qu'il n'en faut pour que cet acide anhydre se dépose par le refroidissement de la solution, car le contact prolongé de l'alcool avec l'acide benzoïque anhydre convertit celui-ci en éther benzoïque, de sorte qu'on perd beaucoup de produit si l'on emploie un excès d'alcool.

Un excellent moyen de préparer rapidement l'acide benzoïque anhydre consiste à faire agir le chlorure de benzoïle sur l'oxalate de potasse neutre. On dessèche parfaitement ce sel pour le priver de son eau de cristallisation, on l'introduit en poudre fine dans un ballon, et l'on y verse environ un poids égal de chlorure de benzoïle; on chauffe ensuite le ballon sur la lampe à alcool, en le maintenant constamment dans un mouvement de rotation de manière à chauffer uniformément toutes les parties du mélange. La réaction est achevée dès que l'odeur du chlorure de benzoïle est disparue. On laisse refroidir, on délaye la masse dans l'eau froide, on enlève le chlorure de potassium par des lavages à froid (et, au besoin, l'acide benzoïque que pouvait contenir le chlorure de benzoïle par un peu d'ammoniaque), et l'on fait cristalliser dans l'alcool. La réaction qui fournit l'acide benzoïque anhydre par l'oxalate de potasse, s'exprime de la manière suivante :

$$C^2K^2O^4 + 2\,C^7H^5ClO = 2\,KCl + C^{14}H^{10}O^3 + CO + CO^2.$$

De tous les procédés de préparation, le plus avantageux consiste, sans contredit, dans l'emploi de l'oxychlorure de phosphore, car cet agent dispense de la préparation préalable du chlorure de benzoïle, ce dernier composé se produisant toujours dans la première phase de la réaction de l'oxychlorure de phosphore et d'un benzoate métallique (*voyez* page 291). On introduit dans un ballon la quantité d'oxychlorure qu'on veut transformer, et l'on y verse peu à peu un peu plus de cinq fois son poids de benzoate de soude en poudre fine, en agitant constamment le ballon pour que la réaction qui s'établit aussitôt s'effectue uniformément dans toute la masse; puis on place le ballon dans une étuve ou dans un bain de sable chauffé à 150 degrés. L'opération est achevée quand le mélange ne présente plus l'odeur du chlorure de benzoïle. On lave le produit à l'eau froide, additionnée d'un peu de carbonate de soude ou d'ammoniaque caustique qui enlèverait le chlorure de benzoïle, si l'on avait employé trop d'oxychlorure de phosphore.

Lorsqu'on prépare de grandes quantités d'acide benzoïque anhydre, il vaut mieux, au lieu de le faire cristalliser dans l'alcool, le purifier par la distillation : il faut pour cela une température très-élevée. Il distille ainsi une huile incolore qui se prend, par le refroidissement, en rhombes très-aigus ou en prismes aciculaires qui présentent une très-faible odeur d'amandes amères, due peut-être à la décomposition d'une trace de matière. Les cristaux qu'on obtient dans l'alcool sont plus brillants et ont ordinairement une légère odeur d'éther benzoïque. On peut, comme dans le cas du bismuth et du soufre, obtenir par la fusion de beaux cristaux d'acide benzoïque anhydre : une très-douce chaleur suffit à le fondre, et si on le laisse alors lentement refroidir et qu'on décante la partie liquide, dès qu'une portion s'est concrétée, on obtient des groupes de cristaux parfaitement déterminés.

Voici les analyses qui établissent la composition de l'acide benzoïque anhydre :

I. $0^{gr},370$ de matière ont donné 1,005 d'acide carbonique et 0,1505 d'eau.

II. $0^{gr},347$ d'une autre préparation (par l'oxalate de potasse) ont donné 0,943 d'acide carbonique et 0,140 d'eau.

III. $0^{gr},343$ d'une troisième préparation ont donné 0,940 d'acide carbonique et 0,1395 d'eau.

IV. $0^{gr},300$ d'une quatrième préparation ont donné 0,816 d'acide carbonique et 0,126 d'eau.

Ces analyses conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone....	74,05	74,11	74,41	74,18
Hydrogène..	4,51	4,48	4,51	4,66
Oxygène....	21,44	21,41	21,08	21,26
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le calcul donne les rapports suivants :

C^{14}...........	168	74,32
H^{10}...........	10	4,42
O^{3}...........	48	21,26
	226	100,00

L'acide benzoïque anhydre se présente sous la forme de prismes obliques, insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et l'éther. La solution récemment préparée est parfaitement neutre aux papiers. Il fond déjà à 42 degrés ; le corps, fondu dans l'eau, reste longtemps liquide après le refroidissement, même lorsqu'on l'agite. L'eau bouillante l'acidifie ; toutefois, la transformation complète du corps en acide benzoïque hydraté, exige une ébullition prolongée. Cette transformation est plus prompte par les alcalis caustiques.

L'ammoniaque n'y paraît pas agir à froid, mais si l'on chauffe la solution, l'acide benzoïque anhydre se dissout

promptement; si la solution est concentrée, elle dépose, par le refroidissement, des cristaux de benzamide : néanmoins il reste beaucoup de benzoate d'ammoniaque en dissolution.

L'aniline ne l'attaque pas non plus à froid; mais une légère élévation de température suffit à la dissolution de l'alcali : il se dégage de l'eau, et la matière se prend, par le refroidissement, en magnifiques lames de benzanilide. On trouvera plus loin l'analyse de la benzanilide ainsi obtenue.

L'acide benzoïque anhydre distille sans altération à la température de 310 degrés environ.

Acide cinnamique anhydre, ou cinnamate cinnamique.

On l'obtient aisément par le même procédé que l'acide benzoïque anhydre, au moyen du cinnamate de soude bien desséché et de l'oxychlorure de phosphore. Six parties de cinnamate conviennent le mieux pour 1 partie d'oxychlorure. On lave le produit à l'eau froide et au carbonate de soude, on le laisse sécher, et on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant.

J'ai également obtenu l'acide cinnamique anhydre en faisant réagir le chlorure de cinnamyle sur l'oxalate neutre de potasse.

L'acide cinnamique anhydre se dépose, par le refroidissement de la solution alcoolique, sous la forme d'une poudre blanche et cristalline, composée d'aiguilles microscopiques. Il est insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool froid; ce dernier liquide le dissout davantage par l'ébullition, toutefois en quantité encore assez faible. Il fond à 127 degrés : l'eau bouillante le rend acide.

L'analyse de ce produit a conduit aux résultats suivants:

I. $0^{gr},256$ de matière ont donné 0,727 d'acide carbonique et 0,118 d'eau.

II. $0^{gr},202$ d'une autre préparation (par l'oxalate de potasse) ont donné 0,574 d'acide carbonique et 0,092 d'eau.

Les résultats précédents se traduisent ainsi en centièmes :

	I.	II.
Carbone........	77,44	77,42
Hydrogène.....	5,11	5,05
Oxygène.......	17,45	17,53
	100,00	100,00

La formule

$$C^{18}H^{14}O^{3}$$

exige :

C^{18}..........	216	77,69
H^{14}..........	14	5,03
O^{3}..........	48	17,28
	278	100,00

Acide cuminique anhydre, ou cuminate cuminique.

La préparation de ce corps se fait par le même procédé que celle du cuminate benzoïque (*voyez* plus loin) au moyen de parties égales de cuminate de soude desséché et de chlorure cuminique. Celui-ci s'obtient aisément avec le perchlorure de phosphore et l'acide cuminique, par le procédé de M. Cahours.

Le produit de la réaction du chlorure cuminique et du cuminate de soude constitue une masse sirupeuse d'où l'on extrait l'acide cuminique anhydre au moyen de l'éther, en opérant comme dans la préparation du cuminate benzoïque. Toutefois l'eau chaude n'enlève pas toujours tout le sel marin, et la solution éthérée est ordinairement laiteuse, et ne s'éclaircit pas d'une manière complète; aussi dépose-t-elle, par l'évaporation, une certaine quantité de sel marin, dont on la débarrasse tout à fait en reprenant le produit par l'éther, filtrant et évaporant de nouveau.

Après l'expulsion de l'éther, l'acide cuminique anhydre se présente sous la forme d'une huile épaisse, incolore ou légèrement colorée, sans saveur, d'une odeur extrêmement faible, rappelant celle des éthers gras et tout à fait de l'as-

pect du cuminâte benzoïque : il s'en distingue toutefois, en ce qu'il se concrète en partie à la longue. La matière huileuse se remplit peu à peu de petits rhombes très-brillants, semblables à ceux qu'on observe dans la cristallisation de l'acide benzoïque anhydre, et qui, au bout de vingt-quatre heures, lui donnent déjà la consistance de l'huile d'olive figée.

On peut aussi obtenir l'acide cuminique anhydre par le cuminate de soude et l'oxychlorure de phosphore.

I. $0^{gr},394$ d'un produit huileux récemment préparé ont donné 1,119 d'acide carbonique et 0,254 d'eau.

II. $0^{gr},317$ du même produit, pris en une masse butyreuse, ont donné 0,899 d'acide carbonique et 0,205 d'eau.

On déduit de ces analyses les nombres suivants :

	I.	II.
Carbone........	77,43	77,35
Hydrogène.....	7,15	7,17
Oxygène.......	15,42	15,58
	100,00	100,00

Le calcul exige les rapports suivants :

C^{20}..........	240	77,42
H^{22}..........	22	7,10
O^{3}..........	48	15,48
	310	100,00

Abandonné à l'air humide, l'acide cuminique anhydre se remplit de lames brillantes d'acide cuminique hydraté, et finit par se convertir entièrement en cet acide.

Lorsqu'on délaye dans l'ammoniaque l'acide cuminique anhydre et huileux, il se concrète peu à peu et se convertit entièrement en cuminamide. On trouvera plus loin les résultats analytiques qui démontrent l'identité de ce produit et de la cuminamide de M. Field.

Cuminate benzoïque, ou benzoate cuminique.

On prépare le cuminate benzoïque en chauffant dans un ballon le cuminate de soude desséché (20 parties) avec du chlorure benzoïque (15 parties). Au moment du contact, les deux corps s'échauffent considérablement, et si bien, que toute la masse se liquéfie; il paraît ainsi se produire d'abord une simple combinaison entre les deux corps. On la chauffe ensuite jusqu'à disparition de l'odeur du chlorure benzoïque, et on laisse refroidir. Le produit consiste en une masse sirupeuse, épaisse, à peine colorée et sans odeur. On la chauffe légèrement avec de l'eau pour dissoudre le sel marin; le cuminate benzoïque reste alors au fond du ballon sous la forme d'une huile épaisse qu'on lave au carbonate de soude et à l'eau. Après avoir décanté la partie aqueuse, on agite l'huile avec de l'éther exempt d'alcool, on décante la solution éthérée et on la maintient à une douce chaleur dans une capsule afin d'expulser l'éther et l'humidité.

Ainsi obtenu, le cuminate benzoïque constitue une huile peu fluide, semblable à une huile grasse, à peine colorée et sans odeur. On ne peut pas la distiller sans qu'elle se décompose; elle donne alors une masse butyreuse acide, qui se condense dans le col de la cornue. Toutefois, elle paraît se volatiliser sans altération quand on la chauffe dans un vase ouvert; les vapeurs qu'elle dégage alors sont fort âcres. Elle est plus pesante que l'eau, et tombe au fond de ce liquide sans s'y mélanger. Sa densité à 23 degrés est de 1,115. Elle s'acidifie à la longue quand on la conserve à l'état humide. Les alcalis la convertissent en un mélange de benzoate et de cuminate.

$0^{gr},3935$ de cuminate benzoïque ont donné 1,095 d'acide carbonique et 0,219 d'eau.

Cette analyse donne, en centièmes:

Carbone	75,89
Hydrogène	6,18
Oxygène.	17,93
	100,00

La formule

$$C^{17}H^{16}O^{3}$$

(correspondant à 1 atome d'acide cuminique $C^{10}H^{12}O^{2}$, plus 1 atome d'acide benzoïque $C^{7}H^{6}O^{2}$, moins 1 atome d'eau), exige :

C^{17}......	204	76,12
H^{16}......	16	5,97
O^{3}......	48	17,91
		100,00

Lorsqu'on délaye le cuminate benzoïque dans l'ammoniaque, elle donne de la cuminamide comme l'acide cuminique anhydre, mais en même temps on obtient de la benzamide ou du benzoate d'ammoniaque, qu'on sépare aisément de la cuminamide par l'ammoniaque bouillante, qui ne dissout cette dernière qu'en très-petite quantité.

Cinnamate benzoïque, ou benzoate cinnamique.

Ce corps se prépare comme le cuminate benzoïque. On emploie, à cet effet, 7 parties de chlorure benzoïque et 10 parties de cinnamate de soude desséché. C'est une huile grasse, semblable au cuminate benzoïque, d'une densité de 1,184 à 23 degrés. Elle s'acidifie aussi à la longue à l'état humide. Les alcalis la convertissent en un mélange de cinnamate et de benzoate.

0^{gr},317 de matière ont donné 0,884 d'acide carbonique et 0,136 d'eau.

D'où l'on tire, en centièmes :

Carbone........	76,04
Hydrogène......	4,73
Oxygène........	19,23
	100,00

La formule

$$C^{16}H^{12}O^{3}$$

(correspondant à 1 atome d'acide cinnamique $C^{9}H^{8}O^{2}$ plus

1 atome d'acide benzoïque $C^7H^6O^2$, moins 1 atome d'eau), exige :

C^{16}......	192	76,19
H^{12}......	12	4,78
O^3......	48	19,03
		100,00

Lorsqu'on distille le cinnamate benzoïque, il se décompose entièrement. Il passe une huile jaune, ayant l'odeur du cinnamène, en même temps qu'une partie acide, soluble dans le carbonate de soude. L'huile jaune dépose peu à peu des cristaux d'acide benzoïque anhydre. (L'analyse IV a été faite sur un produit ainsi obtenu.)

Acétate benzoïque, ou benzoate acétique.

On obtient aisément ce composé en mettant le chlorure acétique en contact avec le benzoate de soude desséché; la réaction, très-vive, s'accomplit sans qu'on ait besoin de chauffer. Le produit sirupeux, lavé à l'eau et au carbonate de soude, donne une huile plus pesante que l'eau, neutre aux papiers, et d'une agréable odeur de vin d'Espagne. On purifie aisément cette huile de l'eau et des matières étrangères, en l'agitant avec de l'éther exempt d'alcool, et en chassant l'éther par une douce chaleur.

I. 0gr,3275 de matière ont donné 0,800 d'acide carbonique et 0,150 d'eau.

II. 0gr,295 de matière ont donné 0,713 d'acide carbonique et 0,130 d'eau.

Les résultats précédents, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone......	66,00	65,89
Hydrogène....	5,08	4,89
Oxygène......	28,92	29,32
	100,00	100,00

D'après la formule

$$C^9H^8O^3$$

(correspondant à 1 atome d'acide acétique $C^2H^4O^2$, plus 1 atome d'acide benzoïque $C^7H^6O^2$, moins 1 atome d'eau), il faudrait obtenir :

C^9......	108	65,85
H^8......	8	4,87
O^3	48	29,28
	164	100,00

L'eau bouillante rend acide l'acétate benzoïque ; toutefois la décomposition ne se fait que lentement ; mais les alcalis caustiques, et même carbonatés, déterminent promptement sa métamorphose en acétate et en benzoate alcalin.

Lorsqu'on soumet à la distillation le benzoate acétique, le liquide commence à bouillir à 150 degrés ; mais le thermomètre continue de monter rapidement. Il distille de l'acide acétique anhydre, en même temps que le résidu brunit légèrement. Si l'on arrête la distillation à 280 degrés, et qu'on laisse refroidir le résidu, il se prend en une masse de cristaux d'acide benzoïque anhydre,

$$2\,C^9H^8O^3 = C^4H^6O^3 + C^{14}H^{10}O^3.$$

Benzoate acétique. — Ac. acétique anhydre. — Ac. benzoïque anhydre.

Cette réaction explique la formation de l'acide acétique anhydre, au moyen de l'acétate de potasse et du chlorure de benzoïle, formation que nous ferons connaître tout à l'heure.

Acétate cuminique, ou cuminate acétique.

Ce corps s'obtient par le même procédé que l'anhydride précédent, au moyen du cuminate de soude et du chlorure acétique.

C'est une huile neutre plus pesante que l'eau, d'une agréable odeur de vin d'Espagne, dont les caractères sont

sensiblement les mêmes que ceux de l'acétate benzoïque. Les alcalis le transforment en benzoate et en cuminate.

0gr,465 de matière ont donné 1,196 d'acide carbonique et 0,290 d'eau.

D'où l'on tire, en centièmes :

Carbone...........	70,14
Hydrogène	6,93
Oxygène........	22,93
	100,00

Le calcul exige :

C^{12}......	144	69,90
H^{14}......	14	6,80
O^3	48	23,30
	206	100,00

A l'état humide, l'acétate cuminique s'acidifie promptement, et l'on voit alors s'y former de belles lames d'acide cuminique hydraté, en même temps que l'huile prend une odeur acétique.

0gr,206 de ces lames ont donné 0,551 d'acide carbonique et 0,137 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes (*) :

		Ac. cuminique.
Carbone	72,91	73,41
Hydrogène	7,38	7,34
Oxygène......	19,71	19,25
	100,00	100,00

L'acétate cuminique se décompose à la distillation comme l'acétate benzoïque.

(*) Les lames avaient été simplement exprimées entre du papier buvard ; aussi contenaient-elles encore une trace d'huile (cuminate acétique), comme on pouvait s'en assurer en les dissolvant à froid dans le carbonate de soude. De là la légère perte de carbone.

Acétate cinnamique, ou cinnamate acétique.

Le chlorure acétique agit très-vivement sur le cinnamate de soude, et le mélange s'échauffe considérablement; le produit sent très-fort l'acide acétique anhydre, et il paraît que la chaleur développée par la réaction détermine le dédoublement d'une partie du cinnamate d'acétyle ainsi obtenu. C'est, du reste, un corps très-peu stable, car, lorsqu'on lave au carbonate de soude le produit de la réaction, il se dégage continuellement de l'acide carbonique, et l'éther n'extrait de la masse pâteuse qu'une huile mélangée d'acide cinnamique. Cette huile ressemble entièrement au benzoate acétique, elle est aussi plus pesante que l'eau, et possède à peu près la même odeur; mais il ne m'a pas été possible de l'obtenir assez pure pour l'analyser.

Acide acétique anhydre, ou acétate acétique.

On a vu plus haut (page 309) qu'en soumettant à la distillation l'acétate benzoïque, on dédouble cet anhydride en acide benzoïque anhydre et en acide acétique anhydre; si l'on n'élève pas la chaleur au delà de 150 degrés, il ne se condense dans le récipient que de l'acide acétique anhydre.

Cette métamorphose rend compte d'un mode de production, fort singulier au premier abord, de ce dernier anhydride : je veux parler de la réaction du chlorure de benzoïle et de l'acétate de potasse. Lorsqu'on chauffe, en effet, du chlorure de benzoïle avec un excès d'acétate de potasse fondu, en faisant arriver goutte à goutte le chlorure liquide sur ce sel, il distille de l'acide acétique anhydre qu'une seule rectification sur de nouvel acétate donne à l'état de parfaite pureté.

Par la réaction du chlorure de benzoïle et de l'acétate de potasse, il se forme évidemment de l'acétate de benzoïle et du chlorure de potassium, et à la température élevée à la-

quelle cette double décomposition s'accomplit (le chlorure de benzoïle et l'acétate de potasse ne réagissent pas à froid comme le chlorure d'acétyle et le benzoate de potasse), à cette température élevée, dis-je, l'acétate de benzoïle se dédouble comme il vient d'être dit, en acide acétique anhydre (acétate d'acétyle) et en acide benzoïque anhydre (benzoate de benzoïle) :

$$\underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^7H^5ClO} = \underset{\text{Acétate de benzoïle.}}{C^9H^8O^3} + ClK$$

$$2\,C^9H^8O^3 = \underset{\text{Ac. acétique anhydre.}}{C^4H^6O^3} + \underset{\text{Ac. benzoïque anhydre.}}{C^{14}H^{10}O^3},$$

Ce qui démontre bien que la réaction s'accomplit dans ce sens, c'est la présence, dans le résidu, d'une quantité considérable de benzoate ou plutôt de *bibenzoate de potasse*, provenant d'une réaction secondaire, effectuée par l'acide benzoïque anhydre et l'excès d'acétate de potasse. Lorsqu'on délaye dans l'eau le résidu, ordinairement coloré, de la réaction du chlorure de benzoïle et de l'acétate de potasse, on obtient une masse insoluble ou du moins très-peu soluble, laquelle, convenablement lavée, puis séchée, se dissout dans beaucoup d'alcool bouillant et s'y dépose, par le refroidissement, en belles lames incolores, nacrées, d'une réaction acide, très-peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans les liqueurs alcalines; leur solution dans les alcalis précipite de l'acide benzoïque par les acides minéraux.

$0^{gr},365$ de ces lames ont donné 0,109 de sulfate de potasse.

D'où l'on tire :

Potassium............ 13,4

La formule du bibenzoate de potasse

$$C^{14}H^{11}KO^4 = C^7H^5KO^2,\ C^7H^6O^3$$

exige 13,8 pour 100 de potassium.

Le procédé de préparation que je viens d'exposer est très-avantageux lorsqu'il s'agit de se procurer rapidement de l'acide acétique anhydre parfaitement pur; mais, si l'on en veut préparer de grandes quantités, il est préférable d'employer l'oxychlorure de phosphore. On peut prendre, pour cela, l'oxychlorure brut qu'on obtient accessoirement dans la préparation du chlorure de benzoïle par le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque. J'opère comme dans la préparation du chlorure d'acétyle, en faisant arriver l'oxychlorure goutte à goutte sur l'acétate de potasse fondu; mais, au lieu de recueillir le liquide qui distille le premier, sans chaleur artificielle, je fais passer et repasser ce même liquide sur de l'acétate de potasse, jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlorure. Il suffit d'ailleurs, pour cela, de trois ou quatre rectifications, et l'opération se termine promptement si l'on emploie assez d'acétate de potasse. Comme l'acide acétique anhydre se combine avec l'acétate de potasse, et que cette combinaison ne se détruit qu'à une température assez élevée, ces rectifications exigent bien plus de chaleur que la préparation du chlorure d'acétyle. Finalement on rectifie le produit seul, en rejetant la petite quantité de liquide qui passe avant 137°,5 (acide acétique hydraté, chlorure d'acétyle), et l'on ne recueille que ce qui passe à cette température. En procédant ainsi, j'obtiens environ 100 grammes d'acide acétique anhydre pur, en employant 400 grammes d'acétate de potasse, et 150 grammes d'oxychlorure de phosphore brut (contenant un peu de chlorure de benzoïle).

La préparation de l'acide acétique anhydre par le protochlorure de phosphore est aussi fort aisée. On fait arriver ce chlorure goutte à goutte sur de l'acétate de potasse fondu (1 partie de chlorure pour un peu plus du double d'acétate); il distille d'abord, sans qu'on ait besoin de chauffer, du chlorure acétique mélangé encore d'un peu de chlorure

phosphoreux; on recueille ainsi, en chlorure acétique, la moitié environ du chlorure phosphoreux employé. Mais, ensuite, il faut chauffer, et il distille en acide acétique anhydre, exempt de chlorure, le tiers environ du chlorure phosphoreux employé. Seulement ce produit contient des traces de matière phosphorée, dues à la décomposition du résidu de phosphite; il ne précipite pas précisément le nitrate d'argent, mais celui-ci en prend une teinte brunâtre, et dépose au bout de quelque temps quelques flocons bruns. Aussi reconnaît-on une légère odeur alliacée à l'acide acétique anhydre ainsi obtenu. Une nouvelle rectification sur l'acétate de potasse le donne pur.

L'acide acétique anhydre se présente sous la forme d'un liquide parfaitement incolore, très-mobile, très-réfringent, d'une odeur extrêmement forte, analogue à celle de l'acide acétique hydraté, mais plus vive, et rappelant en même temps celle des fleurs d'aubépine. Sa densité à 20°,5 est égale à 1,073, c'est-à-dire sensiblement la même que celle de l'acide acétique hydraté $C^4H^4O^4 + Aq$ au maximum de densité. Il bout d'une manière constante à 137°,5, sous la pression de 750 millimètres. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

Il ne se mélange pas immédiatement avec l'eau : lorsqu'on le verse dans ce liquide, il tombe au fond sous la forme de gouttes oléagineuses qui ne finissent par s'y dissoudre que si l'on agite le mélange pendant quelque temps, ou qu'on le chauffe légèrement.

Voici les analyses qui établissent la composition de l'acide acétique anhydre :

I. $0^{gr},358$ de matière préparée par le chlorure de benzoïle ont donné 0,615 d'acide carbonique et 0,193 d'eau.

II. $0^{gr},303$ de matière préparée par l'oxychlorure de phosphore ont donné 0,521 d'acide carbonique et 0,160 d'eau.

D'où l'on tire, en centièmes :

	I.	II.
Carbone	46,87	46,89
Hydrogène	5,95	5,87
Oxygène	47,18	47 24
	100,00	100,00

Le calcul donne les rapports suivants :

C^4	48	47,05
H^6	6	5,88
O^3	48	47,07
	102	100,00

Cette composition se vérifie par la densité de vapeur de l'acide acétique anhydre. Voici les résultats de l'expérience :

Température de l'air	11°
Pression atmosphérique	753^{mm}
Température de la vapeur......	240°
Excès de poids du ballon.......	0^{gr},285
Capacité du ballon...........	288^{cc},5
Air restant..................	15^{cc}
Densité de la vapeur....	3,47

Une autre détermination a donné sensiblement le même nombre.

D'après la théorie, on a :

4 volumes de vapeur de carbone.....	3,316
6 volumes d'hydrogène............	0,414
3 volumes d'oxygène.......	3,315
	$\frac{7,045}{2} = 3,52$

On voit qu'il existe entre la densité de vapeur de l'acide acétique anhydre et celle de l'acide acétique hydraté, le même rapport qu'entre la densité de vapeur de l'éther et celle de

l'alcool :

2 volumes.		2 volumes.	
$C^4H^6O^3$	acide acétique anhydre.	$C^4H^{10}O$	éther.
$C^2H^4O^2$	acide acétique hydraté.	C^2H^6O	alcool.

L'acide acétique anhydre s'hydrate au contact de l'air humide; aussi faut-il le conserver dans des flacons bien bouchés. Il s'échauffe considérablement au contact de l'aniline; le produit se concrète, par le refroidissement, en une masse de cristaux d'*acétanilide*. Il ne se produit pas de sel d'aniline si l'on emploie un léger excès d'acide anhydre par rapport à l'aniline.

L'acide sulfurique fumant s'échauffe avec l'acide acétique anhydre; il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient une combinaison copulée, dont le sel de plomb est gommeux.

Lorsqu'on met du potassium en contact avec l'acide acétique anhydre, il s'opère une réaction très-vive : un gaz se dégage, qui ne s'enflamme pas, si l'on n'introduit le potassium dans le liquide que par très-petits morceaux, et, au bout de quelque temps, le liquide se prend en une masse d'aiguilles. Celles-ci constituent un acétate anhydre et acide que je décrirai tout à l'heure.

Un troisième produit, dont on observe la formation dans cette réaction, c'est une substance douée d'une odeur éthérée très-agréable, qui rappelle celle de l'éther acétique. Cette odeur perce parfaitement à côté de celle de l'acide acétique anhydre, dans le résidu cristallisé de l'action du potassium, et surtout lorsqu'on sature ce résidu par du carbonate de soude pour enlever l'excès d'acide. Celui-ci se rend alors à la surface sous forme huileuse, et ne disparaît que par une longue agitation; il m'a semblé que la substance odorante dont je parle, et qui est probablement une huile soluble dans l'eau, retardait beaucoup la dissolution de l'acide anhydre.

Le zinc, en grenaille très-fine, se comporte comme le potassium, mais avec beaucoup moins d'énergie, et seulement à la chaleur du bain-marie. Le gaz, auquel je fis préalablement traverser une solution de potasse caustique, n'avait pas d'odeur, était inflammable, et le produit de sa combustion ne précipitait pas l'eau de chaux; ce n'était donc que du gaz hydrogène. Le résidu renfermait un sel de zinc soluble qu'on pouvait voir déposé en cristaux microscopiques sur le métal; l'excès d'acide anhydre étant saturé par du carbonate de soude, on sentait la même substance odorante que je viens de mentionner; enfin, lorsqu'on recueillit directement le gaz sans le laver à la potasse, il présentait à un haut degré cette odeur éthérée, brûlait avec une flamme bleuâtre, et le produit de la combustion précipitait alors l'eau de chaux.

L'action du zinc est malheureusement trop peu énergique, et se trouve entravée, au bout d'un certain temps, par le sel qui dépose sur la surface métallique, et qui n'est pas soluble dans l'excès d'acide anhydre.

Il y aurait de l'intérêt à étudier cette action des métaux sur l'acide acétique anhydre.

Biacétate de potasse anhydre. — Je viens de mentionner un sel qui se produit par l'action du potassium sur l'acide acétique anhydre. Le même sel s'obtient si l'on dissout à l'ébullition de l'acétate de potasse fondu dans l'acide acétique anhydre.

Il se produit ainsi, par le refroidissement, des aiguilles incolores extrêmement solubles dans l'eau, moins déliquescentes que l'acétate de potasse neutre. Le nouveau sel, purifié par la presse de l'excédant d'acide acétique anhydre, puis desséché sur l'acide sulfurique, se conserve à l'air pendant quelques heures, si l'air n'est pas trop humide; lorsqu'on met l'un à côté de l'autre le biacétate de potasse anhydre et l'acétate de potasse neutre, on voit ce dernier se liquéfier presque aussitôt, tandis que le biacétate reste

sec bien plus longtemps. Néanmoins ce dernier s'humecte aussi peu à peu, et se liquéfie enfin tout à fait. Lorsqu'on le chauffe à l'état sec, il dégage de l'acide acétique anhydre, en laissant de l'acétate neutre de potasse parfaitement pur.

$0^{gr},364$ de matière ont donné 0,212 de sulfate de potasse.

D'où l'on tire, en centièmes :

Potassium.......... 26,10

La formule du biacétate de potasse anhydre (combinaison d'acétate neutre et d'acide acétique anhydre)

$$2\,C^2H^3KO^2,\ C^4H^6O^3,$$

exige 26,17 pour 100 de potassium.

Acide butyrique anhydre, ou butyrate butyrique.

On l'obtient aisément en faisant réagir 4 parties de butyrate de soude desséché et 2 parties d'oxychlorure de phosphore : on opère, comme dans la préparation de l'acide acétique anhydre, en faisant tomber goutte à goutte l'oxychlorure sur le butyrate. Quand la réaction est terminée, on distille le produit ; on le fait passer une seconde fois sur du butyrate de soude, pour en séparer le chlorure butyrique qui n'aurait pas été transformé, et on le rectifie enfin en ne recueillant que les portions dont le point d'ébullition est à 190 degrés ; les portions qui passent à une température inférieure renferment une certaine quantité d'acide butyrique hydraté, dont la formation est presque inévitable, le butyrate de soude étant un sel déliquescent.

On peut aussi préparer l'acide butyrique anhydre en mélangeant, dans une cornue, 5 parties de chlorure de benzoïle et 8 parties de butyrate de soude desséché. L'acide butyrique anhydre distille, si l'on chauffe ensuite le mélange. On le purifie en le rectifiant d'abord sur du butyrate de soude, puis seul.

L'acide butyrique anhydre est un liquide incolore, très-

mobile, très-réfringent, et plus léger que l'eau. Sa densité est de 0,978 à 12°,5. Son odeur, très-vive, n'est pas désagréable comme celle de l'acide butyrique hydraté; elle rappelle celle de l'éther butyrique. Il bout à 190 degrés environ.

$0^{gr},445$ d'acide butyrique anhydre ont donné 0,990 d'acide carbonique et 0,356 d'eau.

On déduit de cette analyse les rapports suivants :

Carbone	60,67
Hydrogène	8,87
Oxygène	30,46
	100,00

La formule

$C^8 H^{14} O^3$

exige :

C^8	96	60,76
H^{14}.......	14	8,86
O^3.......	48	30,38
	158	100,00

Cette composition se trouve vérifiée par la densité de vapeur de l'acide butyrique anhydre. Voici les données de l'expérience :

Température de l'air	12°,5
Pression...................	761^{mm}
Température de la vapeur.....	263°
Capacité du ballon...........	331,5
Excès de poids du ballon	$0^{gr},715$
Air restant.................	16^{cc}
Densité de la vapeur... —	5,38

Le calcul exige :

8 volumes de carbone...........	6,632
14 volumes d'hydrogène	0,936
3 volumes d'oxygène...........	3,315

$$\frac{10,883}{2} = 5,44$$

L'humidité hydrate peu à peu l'acide butyrique anhydre. Lorsqu'on verse ce composé dans l'eau, il ne s'y mélange pas immédiatement comme l'acide hydraté, mais il se rend à la surface sous la forme d'une huile incolore.

L'acide butyrique anhydre s'échauffe avec l'aniline, en donnant la *butyranilide* dont on lira la description plus bas.

Acides anhydres divers.

Acide valérianique anhydre. — M. Chiozza a bien voulu se charger de préparer l'acide valérianique anhydre par mon procédé. Il l'obtient en traitant 6 proportions de valérate de potasse par 1 proportion d'oxychlorure de phosphore ; le produit de la réaction constitue une huile épaisse qui, traitée par une solution très-étendue de carbonate de soude, puis par l'éther, donne une huile limpide, plus légère que l'eau, très-mobile, bouillant à environ 215 degrés. Récemment préparé, l'acide valérianique anhydre possède une légère odeur qui n'a rien de désagréable ; mais, quand on s'en frotte les mains, il leur communique une odeur d'acide valérianique qui persiste pendant plusieurs jours. Sa vapeur irrite les yeux et provoque la toux. L'eau bouillante ne le transforme que très-lentement en acide hydraté, mais cette transformation est assez rapide par les alcalis.

M. Chiozza a aussi obtenu le *valérate benzoïque*, en faisant réagir le chlorure de benzoïle et le valérate de potasse. C'est une huile plus pesante que l'eau, neutre aux papiers réactifs, et dont l'odeur est presque identique à celle de l'acide valérique anhydre. Sa vapeur est âcre et provoque le larmoiement. Les solutions alcalines le transforment en valérate et en benzoate. La distillation le transforme en acide benzoïque et en acide acétique anhydres; toutefois ce dédoublement ne s'opère pas avec autant de netteté qu'avec l'acétate benzoïque (*).

(*) Depuis la rédaction de ce Mémoire, M. Chiozza a préparé plusieurs

Enfin M. Chiozza a produit la *valéranilide* avec l'acide valérianique anhydre. (*Voyez* plus bas.)

Acide formique anhydre. — Je n'ai pas réussi à l'isoler.

Lorsqu'on mélange du formiate de soude, préalablement fondu et réduit en poudre, avec du chlorure de benzoïle, il n'y a presque pas de réaction à froid ; la température du mélange s'élève un peu, et les deux corps semblent simplement se combiner : mais, si l'on chauffe légèrement, la réaction est très-vive. Il se dégage du gaz en abondance, et l'on voit se sublimer dans la cornue des aiguilles d'acide benzoïque. Il ne se condense dans le récipient aucun corps liquide, et le résidu, parfaitement blanc, ne se compose que de chlorure de sodium et d'acide benzoïque libre, qu'on peut isoler par des lavages à l'eau froide. Le gaz est de l'oxyde de carbone pur.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$CHNaO^2 + C^7H^5ClO = NaCl + C^7H^6O^2 + CO.$$

Il est probable qu'il se produit d'abord, par l'effet d'un double échange, du chlorure sodique et du formiate benzoïque, lequel se décompose, au moment naissant, en acide benzoïque et en oxyde de carbone.

Le résidu exhale bien une forte odeur formique, mais elle paraît provenir d'une action secondaire exercée par l'acide benzoïque sur l'excès de formiate de soude.

Lorsqu'on mélange du formiate de soude avec de l'acide benzoïque anhydre, et qu'on chauffe doucement la masse, il se sublime de l'acide benzoïque hydraté en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone. Toutefois, le mélange exhale aussi une forte odeur formique.

Acide nitrobenzoïque anhydre. — La préparation de ce composé réussit aisément au moyen du nitrobenzoate de

---

acides anhydres, notamment l'*acide caprylique* et l'*acide pélargonique anhydre*.

soude desséché (8 parties) et de l'oxychlorure de phosphore (1 partie); on n'a qu'à faire réagir les deux corps dans un petit ballon, et abandonner le mélange dans une étuve chauffée à 150 degrés, jusqu'à disparition de toute odeur de chlorure nitrobenzoïque. Le produit, lavé à l'eau froide, laisse une masse blanche, presque insoluble dans l'alcool et l'éther bouillants, moins fusible que l'acide nitrobenzoïque. Mais l'acide nitrobenzoïque anhydre s'hydrate trop promptement par les lavages pour qu'on l'obtienne entièrement pur, et dans un état propre à l'analyse.

Nitrobenzoate benzoïque. — Il est plus stable que l'anhydride précédent; il se prépare aisément au moyen de 5 parties de chlorure benzoïque et de 7 parties de nitrobenzoate de soude desséché. La réaction s'accomplit à l'aide d'une douce chaleur. Le produit est sirupeux à chaud, mais il se solidifie par le refroidissement. On le chauffe avec un peu d'eau pour ramollir la masse et favoriser ainsi la dissolution du sel marin, on lave au carbonate de soude, et, après avoir laissé sécher le résidu pulvérulent, on le fait dissoudre à chaud dans très-peu d'alcool, qui le dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin.

Acide salicylique anhydre. — On peut l'obtenir en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur du salicylate de soude desséché, en opérant comme dans les préparations précédentes; mais la réaction n'est pas aussi nette qu'avec les autres sels, car, lors même qu'on emploie les deux corps par quantités exactement équivalentes (une proportion d'oxychlorure pour six proportions de salicylate), on observe toujours le dégagement d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Ce dernier corps provient d'une réaction secondaire, ainsi qu'on le verra tout à l'heure.

Le produit de la réaction de l'acide salicylique et de l'oxychlorure de phosphore est extrêmement dur et très-difficile à détacher du vase; lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, il se transforme en une masse emplastique et visqueuse,

qui ne se concrète de nouveau qu'au bout d'un certain temps. Cette matière gluante se dissout en partie dans l'alcool bouillant, et s'y dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une huile épaisse qui ne se solidifie aussi qu'à la longue; c'est l'acide salicylique anhydre $C^{14}H^{10}O^{6}$, à en juger du moins par ses réactions avec les alcalis qui le transforment aisément en salicylate. L'éther bouillant le dissout aussi, et l'abandonne, par l'évaporation, sous la forme d'une masse emplastique. L'eau bouillante l'acidifie aussi.

La partie de la matière gluante, insoluble dans l'alcool bouillant, est un corps très-remarquable par sa composition, et dont la présence explique le dégagement de l'acide chlorhydrique dans la réaction du salicylate de soude et de l'oxychlorure de phosphore. M. Socoloff a fait, dans mon laboratoire, quelques expériences sur ce produit, et voici la Note qu'il me communique à ce sujet: c'est un corps blanc et pulvérulent à l'état sec, amorphe, inattaquable par l'eau bouillante, insoluble dans l'éther bouillant, extrêmement peu soluble dans l'alcool bouillant. Il fond, par la chaleur, en un liquide transparent, qui se prend, par le refroidissement, en une masse translucide.

$0^{gr},394$ de matière ont donné 0,996 d'acide carbonique et 0,130 d'eau.

On en déduit :

		Calcul.
Carbone	68,9	70,0
Hydrogène	3,6	3,3

Cette analyse ne va qu'avec les rapports $C^{14}H^{8}O^{4}$, c'est-à-dire 1 molécule d'acide salicylique anhydre moins 1 molécule d'eau. Cette formule explique aussi le dégagement simultané de l'acide chlorhydrique dans la réaction de l'oxychlorure de phosphore et du salicylate, car on a :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Salicylate de soude} & 4\,C^7 H^5 Na O^3 \\ \text{Oxychlor. de phosph.} \ldots\ldots\ldots\ldots & O\ Cl^3 P\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C^{14} H^8 O^4, & \text{salicylide.} \\ C^{14} H^{10} O^5 & \text{ac. salicyl. anhydr.} \\ Na\ Cl, & \text{chlor. de sodium.} \\ Na^3 O^4\ P, & \text{phosph. de soude.} \\ H^2\ Cl^2, & \text{ac. chlorhydrique.}\end{array}\right.$$

$$C^{28} H^{20} Na^4 O^{13} Cl^3 P = C^{28} H^{20} Na^4 O^{13} Cl^3 P.$$

Jusqu'à présent, on ne connaissait que l'acide lactique comme donnant deux anhydrides : le nouveau corps dont je parle correspond évidemment au lactide de MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac. On peut lui donner le nom de *salicylide*. Il n'est pas attaqué par une solution bouillante de carbonate de soude ; l'ammoniaque bouillante l'attaque lentement, mais la potasse le transforme assez vite en salicylate de potasse. La solution potassique a été neutralisée par l'acide sulfurique ; le sulfate de potasse a été précipité par l'alcool, le liquide surnageant a été évaporé jusqu'à disparition de l'odeur alcoolique, puis précipité par l'acide nitrique ; le précipité, dissous dans l'ammoniaque et mélangé avec du nitrate d'argent, a donné un dépôt blanc de salicylate d'argent.

0gr,429 de ce sel séché au bain-marie ont donné à M. Socoloff 0,188 d'argent.

D'où l'on tire, en centièmes :

Argent.......... 43,8

Le calcul exige 44,1 pour 100.

On obtiendrait peut-être le véritable *chlorure de salicyle* (*) par l'oxychlorure de phosphore et un salicylate alcalin, en maintenant le premier corps en excès, et en évitant que le mélange ne s'échauffe trop.

M. Socoloff a observé qu'en versant goutte à goutte du protochlorure de phosphore sur du salicylate de soude, la

(*) Le corps auquel M. Piria donne ce nom est évidemment l'*hydrure de chlorosalicyle*.

masse s'échauffe considérablement, et dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, en même temps qu'on obtient beaucoup d'hydrate de phényle. Le liquide qu'on recueille à la distillation donne une huile chlorée d'où l'eau précipite une petite quantité d'acide salicylique; cette huile, composée en plus grande partie de l'excès de protochlorure de phosphore, contenait probablement une certaine quantité de chlorure de salicyle.

Salicylate benzoïque. — Ce corps peut s'obtenir en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur le salicylate de soude. C'est une masse emplastique, difficile à purifier, et que l'eau bouillante transforme promptement en un mélange d'acide benzoïque et d'acide salicylique; l'éther la dissout. La décomposition que le salicylate benzoïque éprouve par la chaleur mérite d'être signalée : elle donne, en effet, à part quelques produits solubles dans la potasse caustique, un corps insoluble qui présente tous les caractères du composé que M. Ettling a déjà obtenu dans la distillation sèche du benzoate de cuivre (*). Ce composé vient surnager sous la forme d'une huile incolore, lors qu'on traite par la potasse bouillante le produit de l'action de la chaleur sur le salicylate de benzoïle; cette huile se concrète par le refroidissement, et cristallise dans l'alcool bouillant sous la forme de petites aiguilles, fusibles à 70 degrés environ, et dont l'odeur rappelle celle du géranium.

0gr,360 de ces aiguilles ont donné 1,050 d'acide carbonique et 0,164 d'eau.

On en déduit, en centièmes :

Carbone	79,53
Hydrogène	5,05
Oxygène	15,42
	100,00

(*) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome LIII, page 89.

La formule

$C^{14}H^{10}O^{2}$

exige :

C^{14}........	168	80,00
H^{10}........	10	4,76
O^{2}........	32	15,24
	210	100,00

La potasse en fusion convertit le composé précédent en benzoate de potasse avec dégagement d'hydrogène; il représente donc le véritable *benzoïle*.

Salicylate acétique. — Le salicylate de soude est vivement attaqué à froid par le chlorure acétique; le mélange se liquéfie d'abord, mais durcit entièrement au bout de quelques instants. Si l'on délaye ce produit dans une solution étendue de carbonate de soude, le tout s'y dissout avec effervescence : cette dissolution s'effectue par suite de la décomposition immédiate du salicylate acétique au sein de la liqueur alcaline, en acide salicylique et en acide acétique. En effet, cette liqueur a précipité, par l'acide nitrique, un acide cristallin qui, lavé, neutralisé par l'ammoniaque, et précipité par le nitrate d'argent, n'a donné que du salicylate d'argent.

$0^{gr},510$ de ce sel ont donné 0,222 d'argent.

Ce qui fait 43,53 pour 100 d'argent. Le salicylate en renferme 44,1 pour 100.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DE L'ANILINE SUR LES ANHYDRIDES MONOBASIQUES.

M. Laurent a, le premier, formulé d'une manière exacte l'action que l'ammoniaque et en général les alcalis exercent sur les acides anhydres. Cet éminent chimiste a démontré qu'un acide anhydre absorbe toujours 2 atomes d'ammoniaque, et produit le sel d'ammonium de l'acide amidé correspondant. L'acide camphorique anhydre, par exemple,

donne, avec l'ammoniaque sèche, du camphoramate d'ammonium. A l'époque où M. Laurent formula cette règle, on ne connaissait encore que des anhydrides correspondant à des acides bibasiques; il était donc important d'examiner si cette règle serait aussi applicable aux anhydrides des acides monobasiques, aucun acide de cette classe n'ayant, jusqu'à présent, pu être converti en acide amidé.

On verra, par mes expériences, que ce caractère particulier des acides monobasiques se maintient aussi dans les réactions de leurs anhydrides avec les alcaloïdes. On n'obtient, en effet, que des amides neutres lorsqu'on fait agir l'ammoniaque ou l'aniline sur les anhydrides décrits dans ce Mémoire. Ces anhydrides absorbent également 2 atomes d'ammoniaque ou d'aniline, comme c'est le cas des anhydrides étudiés par M. Laurent; mais, au lieu de donner, comme ces derniers, un produit unique, ils se dédoublent et produisent à la fois de l'eau et 2 atomes d'amide neutre.

Les exemples suivants font ressortir cette différence.

Un atome d'acide camphorique anhydre, plus 2 atomes d'ammoniaque, donnent 1 atome de camphoramate d'ammonium :

$$C^{10}H^{14}O^{3} + 2\,NH^{3} = \underbrace{C^{10}H^{17}NO^{3},\ NH^{3}}_{\text{Camphoramate d'ammonium.}}$$

Un atome d'acide benzoïque anhydre, plus 2 atomes d'ammoniaque, donnent 2 atomes de benzamide, plus 1 atome d'eau :

$$C^{14}H^{10}O^{3} + 2\,NH^{3} = \underbrace{2\,C^{7}H^{7}NO}_{\text{Benzamide.}} + H^{2}O.$$

Voilà donc un nouveau caractère pour distinguer les acides monobasiques des acides bibasiques.

Benzanilide. — J'ai obtenu cette anilide, il y a quelques années, au moyen du chlorure de benzoïle et de l'aniline;

l'acide benzoïque anhydre la donne aussi avec la plus grande facilité, lorsqu'on le dissout à chaud dans l'aniline. On observe fort bien, dans cette réaction, le dégagement de l'eau. On emploie un très-léger excès d'aniline, on lave le produit à l'eau légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser la benzanilide dans l'alcool bouillant.

$0^{gr},202$ de benzanilide ainsi obtenu ont donné 0,585 d'acide carbonique et 0,1025 d'eau.

D'où l'on tire, en centièmes :

		Calcul.
Carbone......	78,98	79,19
Hydrogène....	5,63	5,58

Acétanilide. — Cette anilide n'avait pas encore été obtenue. On la prépare également bien avec l'acide acétique anhydre et avec le chlorure acétique.

Le chlorure acétique s'échauffe considérablement au contact de l'aniline; chaque goutte, en tombant dans l'alcali huileux, produit un bruit semblable à celui d'un fer rouge qu'on plongerait dans l'eau. Le mélange se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; on lave celle-ci à l'eau froide pour extraire le chlorhydrate d'aniline, et l'on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante : la solution dépose, par le refroidissement, de magnifiques lames d'acétanilide. Lorsqu'on emploie de l'aniline impure pour la préparation de ce produit, les cristaux sont ordinairement colorés en rouge; on les décolore aisément en les laissant sécher, et les faisant redissoudre dans l'eau bouillante : il reste alors sur le filtre une petite quantité d'une matière brune et huileuse à laquelle les premiers cristaux doivent leur coloration.

L'acide acétique anhydre s'échauffe également avec l'aniline; le produit se concrète par le refroidissement. On le purifie comme précédemment.

I. $0^{gr},306$ de matière préparée avec l'acide acétique anhydre ont donné 0,800 d'acide carbonique (*) et 0,188 d'eau.

$0^{gr},202$ de matière ont donné $18^{cc},5$ d'azote à 12 degrés et $754^{mm},5$.

II. $0^{gr},298$ de matière préparée avec le chlorure acétique ont donné 0,7775 d'acide carbonique et 0,181 d'eau.

D'où l'on tire, en centièmes :

	I.	II.
Carbone......	71,29	71,15
Hydrogène....	6,81	6,74
Azote........	10,84	»

Ces analyses s'accordent avec la formule

$$C^8H^9NO = C^2H^4O^2 + C^6H^7N - H^2O.$$

C^8.........	96	71,11
H^9.........	9	6,66
N..........	14	10,37
O..........	16	11,86
	135	100,00

L'acétanilide se présente en lames incolores et brillantes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 112 degrés, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Elle distille sans altération.

La potasse bouillante l'attaque à peine, mais la potasse en fusion en dégage immédiatement de l'aniline.

Butyranilide. — C'est encore une nouvelle anilide qu'on obtient également bien avec l'acide butyrique anhydre et avec le chlorure butyrique ; je l'ai préparée avec un mélange des deux. L'aniline s'échauffe au contact de ces corps, et le produit se concrète par le refroidissement ; si l'on y verse ensuite de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique pour

(*) On avait oublié de mettre du cuivre métallique dans le tube à combustion ; de là le léger excès de carbone.

enlever l'excès d'aniline, il s'en sépare une huile, ordinairement colorée, qui conserve quelquefois sa fluidité pendant un ou deux jours; mais cette huile se concrète par une vive agitation. Ce produit, cristallisé dans l'alcool faible et bouillant, se dépose sous la forme de belles lames nacrées.

0gr,205 de matière ont donné 0,553 d'acide carbonique et 0,149 d'eau.

0gr,206 de matière ont donné 15cc,5 d'azote à 13 degrés et 737 millimètres.

On en déduit, en centièmes :

Carbone..............	73,56
Hydrogène..........	8,06
Azote	8,80
Oxygène.............	9,58
	100,00

La formule

$$C^{10}H^{13}NO,$$

c'est-à-dire

$$C^{4}H^{8}O^{2} + C^{6}H^{7}N - H^{2}O,$$

exige :

C^{10}........	120	73,62
H^{13}.......	13	7,96
N	14	8,58
O	16	9,84
	163	100,00

La butyranilide est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 90 degrés, et distille sans altération.

La potasse bouillante l'attaque à peine, mais la potasse en fusion en dégage de l'aniline.

Valéranilide. — M. Chiozza a obtenu ce nouveau composé avec l'aniline et l'acide valérianique anhydre : il cristallise en magnifiques lames rectangulaires, allongées, très-

brillantes et fusibles à 115 degrés. Il est peu soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément. A une température supérieure à 220 degrés, il distille en grande partie sans se décomposer. Il reste souvent liquide pendant plusieurs heures lorsqu'il se sépare de sa solution alcoolique, mais il se concrète immédiatement par l'agitation. Il se comporte avec la potasse comme les anilides précédentes.

La valéranilide renferme $C^{11} H^{15} NO$.

Cuminamide. — On a vu plus haut que l'acide cuminique anhydre et le cuminate benzoïque se transforment en cuminamide lorsqu'on les traite par l'ammoniaque.

Voici les preuves analytiques en faveur de l'identité du produit ainsi obtenu et de la cuminamide décrite par M. Field :

0gr,163 de matière ont donné 0,438 d'acide carbonique et 0,118 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

		Calcul.
Carbone......	73,28	73,62
Hydrogène....	8,00	7,97

La cuminamide analysée avait tous les caractères de la substance obtenue par M. Field.

CONCLUSIONS THÉORIQUES.

Je crois avoir établi, par les expériences précédentes, la généralité de deux réactions intimement liées qui donnent naissance à deux classes de corps organiques parfaitement tranchées. Ces deux réactions, déterminées par l'oxychlorure (ou le protochlorure) de phosphore en présence des sels des acides monobasiques, produisent, suivant les proportions du mélange, soit des *chlorures organiques* semblables, pour les caractères chimiques, aux chlorures minéraux dits électro-négatifs, tels que les chlorures de bore,

de silicium, d'arsenic, etc., soit des *acides anhydres*, semblables aux acides anhydres de la chimie minérale sous le rapport de la propriété qu'ils possèdent d'engendrer des acides hydratés, en fixant les éléments de l'eau. A chaque acide organique monobasique correspondent donc un chlorure et un acide anhydre, dont la production est aussi aisée et même souvent plus aisée que la production de son éther et de son amide; la manière prompte et nette dont s'obtiennent ces chlorures et ces acides anhydres rend même avantageux, dans beaucoup de cas, leur emploi à la préparation des éthers et des amides.

Aux faits que je viens d'exposer, il me reste encore à ajouter quelques rapprochements théoriques entre les corps décrits dans ce Mémoire et les combinaisons déjà connues.

Et d'abord, pour ce qui est des acides anhydres, n'ai-je pas surabondamment prouvé qu'ils n'ont pas la constitution qui leur est généralement attribuée? Au lieu de les produire par déshydratation, ne les a-t-on pas vus se former par double décomposition aussi vite et aussi nettement qu'il se précipite, par exemple, du chlorure d'argent quand on mélange du sel marin avec le nitrate de ce métal? Et les acides anhydres doubles, l'acétate benzoïque, le benzoate cuminique, etc., entièrement semblables aux acides anhydres simples pour les réactions et pour le mode de formation, peut-on raisonnablement formuler ces anhydrides doubles, dans le sens des idées dualistiques, en les considérant comme des combinaisons dans lesquelles l'un des anhydrides jouerait le rôle de base, et l'autre le rôle d'acide?

Il y a, ce me semble, une manière bien simple de formuler ces composés, pour mettre en évidence leur mode de formation et de décomposition. C'est de leur appliquer la théorie des éthers, telle qu'elle a été modifiée, dans ces dernières années, au point de vue des types, depuis les importants résultats qui ont été obtenus par M. Williamson et par M. Chancel.

Mes expériences, en effet, annulent cette espèce de privilége dont semblaient jouir, jusqu'à présent, les corps connus sous le nom d'*alcools*, et qui consistait dans la propriété qu'ils avaient de se combiner avec chaque acide pour donner autant d'*éthers* qu'un oxyde métallique donnait avec lui de sels. Avec un alcool et cent acides, on pouvait donc faire cent éthers; or, des faits développés dans ce Mémoire, il résulte qu'avec un acide organique monobasique et cent autres acides semblables, on peut produire cent acides anhydres, semblables, pour le mode de formation et de décomposition, aux éthers eux-mêmes. En fixant les éléments de l'eau sous l'influence des alcalis, les éthers régénèrent l'alcool et l'acide qui leur donne naissance; de même, en fixant les éléments de l'eau dans les mêmes circonstances, les anhydrides dont je parle régénèrent les deux acides hydratés qui ont produit ces anhydrides. Sous ce rapport, comme on le voit, l'analogie est parfaite. On ne saurait, d'après cela, se refuser à formuler les anhydrides comme leurs analogues, les éthers.

Je n'attache pas précisément une importance exagérée aux formules dites *rationnelles*, par lesquelles on représente la constitution moléculaire des composés chimiques, parce qu'après tout ce ne sont que des expressions d'une vérité relative qui résument d'une manière plus ou moins complète un certain nombre de métamorphoses; néanmoins, de semblables formules me paraissent fort utiles, car elles exercent une influence heureuse sur la marche de la science, lorsqu'elles sont conçues dans une vue d'ensemble, et qu'elles se relient bien entre elles. Plusieurs théories, plus ou moins ingénieuses, ont été proposées pour les éthers; des chimistes, également distingués, les ont tour à tour adoptées ou combattues; mais, est-ce à dire que la théorie de M. Dumas soit moins vraie ou plus vraie que la théorie de M. Liebig; est-ce à dire que la théorie de l'hydrogène bicarboné soit moins bonne ou meilleure que la

théorie de l'éthyle? La question est souvent ainsi posée par les chimistes, mais je ne crois pas qu'elle le doive être dans ce sens. A mon avis, les deux théories sont également vraies, comme résumant certaines métamorphoses, chacune à son point de vue; elles ne sont nullement contradictoires : seulement, l'une met sur le premier plan ce que l'autre relègue dans le fond du tableau; l'une considère comme généraux les faits et les réactions que l'autre envisage comme particuliers. On ne saurait donc, ni à l'une ni à l'autre, adresser le reproche de manquer de vérité; la seule objection qu'on puisse y faire, c'est d'être limitées à une seule classe de corps ou de réactions; c'est de manquer d'unité, non pas par rapport à elles-mêmes, elles sont irréprochables comme théories partielles, mais par rapport aux autres théories relatives aux amides, aux alcalis, aux radicaux, etc. Quelle est, en effet, l'unité de principe qui rattache la théorie de l'hydrogène bicarboné ou de l'éthyle à la théorie de l'amidogène ou de l'ammonium? Comment passe-t-on de l'une à l'autre sans changer de principe?

Loin de moi l'intention de déprécier ici des conceptions que l'histoire rappellera toujours pour avoir donné à la science moderne l'impulsion la plus féconde; mais, comme toutes les idées, comme toutes les théories sont sujettes à la loi du progrès, et doivent peu à peu s'étendre et se modifier, le moment me semble venu où il convient de mettre à l'unisson des découvertes récentes, les théories plus anciennes relatives aux éthers et aux autres groupes organiques. C'est une ébauche que je tente, que des hommes plus habiles achèveront et corrigeront sans doute.

A part les éthers et les alcools, la science compte aujourd'hui, parmi les groupes de corps bien caractérisés par des propriétés communes, les acides, les amides, les alcalis, les aldéhydes, certains hydrocarbures et les acétones. Je dois borner mes considérations à ce genre de composés, les au-

tres corps organiques n'offrant pas encore assez de données générales pour y être compris.

J'ai besoin d'abord de fixer les idées sur une notion qui me semble devoir, à l'avenir, former la base de toutes les spéculations théoriques des chimistes : c'est la notion de *série*. Dans les idées anciennes, les corps sont classés d'une manière absolue; ils sont ou électro-positifs, ou électro-négatifs; ils fonctionnent, ou comme acides, ou comme bases. Une classification aussi absolue ne me paraît pas conforme à la vérité, car la nature n'oppose pas, dans les corps, certaines propriétés à d'autres propriétés, comme nous opposons, dans le langage, les propriétés acides aux propriétés basiques.

L'embarras qu'éprouvent les chimistes à classer certains corps dits *intermédiaires*, comme l'acide arsénieux ou l'oxyde d'antimoine, jouant à la fois, comme on dit, le rôle de base et le rôle d'acide, cet embarras démontre bien qu'il n'y a pas d'opposition absolue entre les propriétés acides et les propriétés basiques; un seul et même corps pouvant les réunir, il n'y a évidemment entre elles qu'une opposition relative, qu'une différence de plus ou de moins. Ce qui nous fait dire qu'entre deux corps, comme la potasse et l'acide sulfurique, il y a opposition de propriétés, c'est l'écart considérable qui existe entre les places occupées par ces corps *dans la même série*, c'est parce que la potasse et l'acide sulfurique sont deux termes extrêmes d'une série; l'opposition ne paraîtra plus, si, au lieu de considérer isolément ces termes extrêmes, on compare d'abord la potasse avec un autre terme plus rapproché d'elle, par exemple avec l'alumine, puis celle-ci avec un troisième terme, comme l'oxyde d'antimoine, puis celui-ci avec un quatrième, comme l'acide arsénieux, et enfin ce dernier avec l'acide sulfurique. Il en est de même en chimie organique : bien des corps paraissent, au premier abord, n'avoir rien de commun qui appartiennent néanmoins à la même série

homologue, qui présentent la même constitution. Je ne connais pas d'exemple plus saisissant sous ce rapport que celui de l'acide formique et de l'acide stéarique. L'un de ces corps est un liquide caustique, miscible à l'eau en toutes proportions, et doué d'une odeur pénétrante; tandis que l'autre est une matière grasse, solide, sans odeur, insoluble dans l'eau, sans la moindre causticité. Ici, certes, les propriétés paraissent bien opposées, mais il faut songer que quinze termes viennent se placer entre l'acide formique et l'acide stéarique; qu'immédiatement à côté de l'acide formique vient se placer l'acide acétique avec lequel les anciens chimistes avaient souvent confondu l'acide formique; qu'à côté de l'acide acétique vient l'acide propionique, puis l'acide butyrique, puis l'acide valérique, etc.; que tous ces termes, d'abord liquides, volatils et miscibles à l'eau, comme l'acide formique, perdent peu à peu leur liquidité, leur volatilité et leur solubilité dans l'eau; que ce décroissement des propriétés, presque insensible d'un terme à l'autre, est d'autant plus apparent que les termes sont entre eux plus éloignés. Quand on voit ainsi les propriétés de tous ces termes se modifier peu à peu d'une manière régulière, quand on les voit ainsi diminuer ou s'accroître d'après des lois déterminées, de telle sorte que, si, pour l'acide formique, l'une quelconque d'entre elles est égale à 1, cette même propriété sera égale à 2 pour l'acide acétique, à 3 pour l'acide propionique, à 10 pour l'acide caprique, à 17 pour l'acide stéarique, etc.; on conviendra que ce n'est pas une opposition de propriétés qui sépare l'acide formique de l'acide stéarique, mais un grand écart entre les places occupées par eux dans la même série. Entre l'acide formique et l'acide acétique, cet écart est égal à 1 seulement; entre l'acide formique et l'acide stéarique, il est égal à 16. Le temps n'est pas éloigné où la science pourra mesurer, avec la même précision, l'écart qui sépare la potasse de l'acide sulfurique.

Sérier les composés organiques, c'est-à-dire déterminer

les lois d'après lesquelles se modifient les propriétés dans un type donné par la substitution d'un élément ou d'un groupe d'éléments à d'autres éléments, tel est le but constant du chimiste philosophe. Ces milliers de composés qu'il produit dans son laboratoire, sont pour lui autant de termes qui lui servent à construire les séries. Aujourd'hui, dans l'état d'imperfection de la science, il a encore besoin de beaucoup de termes; mais, plus tard, la connaissance de certaines séries le dispensera de la recherche directe de bien d'autres termes, dont il pourra prévoir les propriétés avec la même certitude qu'il prévoit aujourd'hui même les propriétés de l'alcool propionique ou de l'alcool valérique, bien qu'il n'ait pas encore obtenu ces alcools.

Dans l'état de la science, les composés organiques peuvent être ramenés à trois ou à quatre types, susceptibles chacun de donner des séries semblables à celles que présentent l'acide formique et l'acide stéarique, la potasse et l'acide sulfurique; ces types sont :

L'eau	H^2O,
L'hydrogène..............	H^2,
L'acide chlorhydrique	HCl,
L'ammoniaque............	H^3N.

En échangeant leur hydrogène contre certains groupes, ces types donnent naissance aux acides, aux alcools, aux éthers, aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures organiques, aux acétones, aux alcalis.

La série formée par chaque type a ses côtés extrêmes qu'on peut appeler le *côté positif* ou le *côté gauche*, et le *côté négatif* ou le *côté droit*. Tel groupe organique, en se substituant à l'hydrogène, placé lui-même au côté positif, produira des composés placés du même côté; les groupes : éthyle CH^3, méthyle C^2H^5, amyle C^5H^{11}, par exemple, donneront, par cette substitution, des alcools semblables à l'eau, des aldéhydes ou des radicaux semblables à l'hydro-

gène, des éthers semblables à l'acide chlorhydrique, des alcalis semblables à l'ammoniaque. Les groupes dont je parle ressemblent, en effet, au potassium ou à d'autres métaux réputés électropositifs ; les oxydes (les alcools) et les alcalis auxquels ils donnent naissance, se comportent comme des bases, en ce qu'ils sont susceptibles de se combiner avec les acides placés à l'autre extrémité de la série.

D'autres groupes organiques, par exemple le cyanogène CN, l'acétyle C^2H^3O, le benzoïle C^7H^5O, en se substituant à l'hydrogène des types mentionnés, donnent naissance à des composés qui sont plus éloignés que les précédents des composés formés par l'hydrogène, à des composés qui sont placés plus à droite, vers l'extrémité négative. Les oxydes formés par ces groupes ressembleront plus à l'acide sulfurique qu'à la potasse.

Le tableau suivant peut rendre mon idée :

	EXTRÉMITÉ GAUCHE ou positive.	TERMES INTERMÉDIAIRES.	EXTRÉMITÉ DROITE ou négative.
Type eau.......... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$, alcool..............	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$, acide acétique.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, éther................	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$, ac. acétique anhydre.
	$\left.\begin{matrix}C\ H^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, éther éthylméthylique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$, acétate benzoïque.
	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$, éther acétique.	....
Type hydrogène... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$...	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$ hydrure d'éthyle.........	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ aldéhyde.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ éthyle..................	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ acétyle.
	....	$\left.\begin{matrix}C\ H^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ acétone........	....
Type ac. chlorhydr. $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$...	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ éther chlorhydrique.......	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ chlorure d'acétyle.
Type ammoniaque. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, éthylamine..........	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, acétamide.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N$, diéthylamine........	....	....
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N$, triéthylamine........	....	....

On voit par ce tableau, où se trouvent inscrits des représentants des principales espèces aujourd'hui connues, qu'au point de vue de la sériation des types, la même théorie peut rationnellement s'appliquer aux éthers comme aux alcalis, aux radicaux comme aux aldéhydes, aux alcalis comme aux amides.

Le type *eau*, en échangeant la moitié de son hydrogène pour un groupe hydrocarburé CH^3, C^2H^5, etc., donne naissance à un alcool; en échangeant la totalité de son hydrogène pour un semblable groupe, il produit l'éther correspondant.

Le même type, en échangeant la moitié de son hydrogène pour un groupe contenant à la fois du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, produit un acide monobasique hydraté, semblable à l'acide acétique. Dans le cas où la substitution est effectuée par le même groupe sur les 2 atomes d'hydrogène de l'eau, le produit est l'acide anhydre correspondant; M. Williamson a déjà fait le même rapprochement, dont l'exactitude me semble aujourd'hui parfaitement démontrée par mes expériences. Dans le cas, enfin, où la substitution des 2 atomes d'hydrogène de l'eau est faite mi-partie par un groupe hydrocarboné comme l'éthyle ou le méthyle, et mi-partie par un groupe oxygéné semblable à celui qui est contenu dans un acide monobasique, on obtient l'éther de cet acide.

Le type *hydrogène* peut éprouver les mêmes substitutions que le type eau, et produire autant de combinaisons.

Les composés semblables au gaz des marais et connus sous le nom d'*hydrures*, sont évidemment à l'hydrogène ce que les alcools sont à l'eau; les radicaux éthyle et méthyle correspondent aux éthers de ces alcools. Les aldéhydes sont à l'hydrogène ce que les acides monobasiques sont à l'eau; l'acétyle, le benzoïle et les autres radicaux oxygénés sont les correspondants des acides anhydres; les acétones, enfin, comme M. Chancel l'a déjà fait remarquer, représentent

les éthers des aldéhydes, et sont par conséquent à l'hydrogène ce que les éthers des acides monobasiques sont à l'eau.

Le type *acide chlorhydrique* donne naissance, d'une part, aux éthers chlorhydriques, c'est-à-dire à des chlorures semblables aux chlorures de potassium ou aux chlorures des éléments électropositifs, lorsque la substitution est effectuée par des groupes hydrocarbonés, et, d'autre part, à des chlorures électronégatifs correspondants aux acides monobasiques, comme le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoïle, lorsque la même substitution est effectuée par les groupes contenus dans ces acides monobasiques.

Enfin, le type *ammoniaque* produit les alcalis, susceptibles de se combiner avec les acides, ou les amides, susceptibles de se combiner avec les bases (oxyde d'argent, de mercure, de cuivre, etc.), suivant que les substitutions sur l'hydrogène de l'ammoniaque sont effectuées par les groupes qui donnent naissance aux bases (alcools, oxydes organiques), ou par les groupes qui produisent les acides organiques. Les corps semblables à l'hydrate d'oxyde d'ammonium sont représentés à l'autre extrémité de la série par les acides amidés.

On voit, par ce résumé rapide, combien l'application de la notion de série permet de simplifier la théorie générale des composés organiques. Ils n'effrayent plus par leur nombre et leur variété, car, au lieu d'être formulés par des théories spéciales privées de lien, suivant qu'on les appelle éthers, amides, alcalis ou acides, ils deviennent autant de termes dont les propriétés peuvent être prévues, d'après la place qu'ils occupent dans la série. Et ce qui, certes, ajoute à l'avantage d'un semblable système, c'est la similitude du mode de formation ou de décomposition qu'il exprime pour tous les corps qu'il comprend : l'expérience démontre, en effet, que les composés organiques sont presque toujours le résultat de *doubles décompositions*, semblables à celles que nous effectuons en chimie minérale. En rapportant ces

composés à un petit nombre de types empruntés à la chimie minérale, en les rapportant à l'hydrogène, à l'eau, à l'acide chlorhydrique, à l'ammoniaque, on simplifie évidemment l'étude de la chimie organique, puisqu'on n'a plus qu'à y appliquer alors les principes les plus élémentaires de la science.

Un mot encore, et j'ai fini. Un célèbre chimiste allemand a cru pouvoir définir la chimie organique en l'appelant *la chimie des radicaux composés :* s'il a voulu donner à entendre par là que la chimie minérale était la chimie des radicaux simples, je crois qu'il s'est trompé. Beaucoup d'acides minéraux, en effet, renferment des radicaux composés au même titre que les acides organiques; à part les hydracides du soufre, du sélénium et du tellure, la silice, l'acide borique, les hydracides du fluor, du chlore, du brome et de l'iode, l'acide phosphoreux, tous les acides des métalloïdes renferment des groupes oxygénés semblables à l'acétyle, au benzoïle, etc. L'acide nitrique et les nitrates, par exemple, contiennent évidemment le groupe NO^2 et peuvent être rapportés au type *eau :*

$$\text{Acide nitrique} \ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

$$\text{Acide nitrique anhydre} \ldots \left.\begin{matrix} NO^2 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O,$$

$$\text{Nitrates métalliques} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} NO^2 \\ M \end{matrix}\right\} O.$$

J'aurai ailleurs l'occasion de développer cette question qui me paraît mériter toute l'attention des chimistes.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur les stannéthyles, nouveaux radicaux organiques, formés d'étain et d'éthyle; par M. C. Lœwig.

(Communiqué par l'auteur.)

Les recherches qui ont été faites au laboratoire de Zurich concernant l'action de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de méthyle sur les alliages de l'antimoine et du bismuth avec le potassium, ont conduit à ce résultat, que ces métaux se combinent à l'éthyle et au méthyle dans les mêmes proportions qu'à l'hydrogène pour former des combinaisons correspondantes à l'ammonium et à l'ammoniaque. Un travail sur l'arsénéthyle, dont M. Landolt est encore occupé, doit compléter cet ensemble de recherches sur les combinaisons organiques des métaux appartenant au groupe de l'antimoine. Il était intéressant d'examiner si d'autres métaux ne formeraient pas des combinaisons analogues. M. Lœwig a donc soumis les alliages d'étain et de sodium, de plomb et de sodium, à l'action de l'iodure d'éthyle, et communique dans ce Mémoire les résultats qu'il a obtenus en employant le premier de ces alliages.

Pour préparer l'alliage d'étain et de sodium, M. Lœwig fait fondre 6 parties d'étain dans un creuset de terre ordinaire, et ajoute par petites portions 1 partie de sodium encore humecté d'huile de naphte. Quand le sodium est fondu, on détermine la formation d'un alliage homogène en remuant avec une tige de fer. Le peu de naphte dont les globules de sodium sont imprégnés s'enflamme, et les produits gazeux de sa combustion servent à empêcher l'accès

de l'air. Par le refroidissement, on obtient un alliage d'un blanc d'argent, cristallin, plus facile à pulvériser et moins oxydable que l'alliage correspondant de potassium, et que l'on peut conserver facilement, en les couvrant de sable de quartz, dans un flacon bien bouché.

L'alliage obtenu en employant 3 à 4 parties d'étain pour 1 partie de sodium, possède la propriété de se dilater considérablement en se solidifiant, de manière à briser le creuset dans lequel on l'a préparé.

Les produits que l'on obtient en employant ces deux alliages sont différents suivant la quantité de sodium qu'ils renferment. M. Lœwig emploie de préférenee le premier, renfermant 1 partie de sodium sur 6 parties d'étain.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur cet alliage, il forme une série entière de radicaux organiques et de combinaisons de ces radicaux avec l'iode. L'auteur est parvenu à les séparer les uns des autres, et indique, dans ce Mémoire, leur composition et leurs propriétés les plus caractéristiques.

La réaction qui leur donne naissance s'effectue dans de petits ballons d'une centaine de grammes. Dans chacun de ces ballons on introduit un mélange de 1 partie d'alliage avec 1 partie ou 1 $\frac{1}{2}$ partie de sable quartzeux. On emploie environ 16 grammes de l'alliage, que l'on a soin de réduire rapidement en poudre fine dans un mortier de fer. Après avoir ajouté rapidement le sable, on verse le mélange dans le ballon, et l'on ajoute assez d'iodure d'éthyle pour faire une bouillie épaisse, on agite vivement et l'on ajuste sur le ballon le tube distillatoire. La réaction commence au bout de quelques minutes, et s'accomplit d'autant plus rapidement que l'alliage renfermait plus de sodium. La chaleur dégagée par la réaction suffit pour faire passer à la distillation l'excès d'éther iodhydrique qu'on a ajouté. Après le refroidissement, on bouche hermétiquement le ballon et l'on recommence l'opération avec un autre ballon. Il faut

500 grammes d'iodure d'éthyle pour pouvoir la répéter seize fois. Lorsque le contenu des ballons est complétement refroidi, on humecte de nouveau la masse avec de l'iodure d'éthyle; au bout de cinq à huit minutes, il se manifeste ordinairement une nouvelle réaction, et si, après le refroidissement, une petite portion de la matière, mise en contact avec de l'eau, occasionnait un dégagement d'hydrogène, il faudrait humecter le contenu du ballon une troisième fois avec de l'iodure d'éthyle. Quand la réaction est complétement terminée, les ballons renferment une matière sèche et purvérulente, possédant une couleur jaunâtre et une odeur insupportable. On introduit cette matière dans un flacon presque rempli d'éther, et l'on agite. Il faut employer 2 à 2 $\frac{1}{2}$ kilogrammes d'éther pour seize ballons. On agite fréquemment, et après avoir laissé l'éther en contact avec les matières pendant une à deux heures, on décante la solution claire et colorée en jaune-brun dans un flacon rempli de gaz carbonique, où on la laisse pendant une demi-heure ou une heure. Pendant ce temps, il se sépare de la solution un corps brun qui, recueilli sur un filtre, se dessèche à l'air en une masse blanche et inodore. Dans la solution éthérée se trouvent en dissolution cinq à six radicaux organiques et un certain nombre d'iodures. Ces dernières combinaisons sont d'autant plus abondantes, que les ballons renfermaient plus d'alliage non décomposé; dans le cas contraire, et surtout lorsqu'on a employé un alliage de 6 parties d'étain pour 1 partie de sodium, ce sont les radicaux libres qui se forment de préférence. Avant d'indiquer les procédés qui lui ont permis de séparer ces radicaux les uns des autres et de les étudier, l'auteur indique d'une manière générale leurs principaux caractères.

Ils se dissolvent très-difficilement dans l'alcool absolu, tandis que leurs iodures sont solubles, même dans l'alcool aqueux. Dissous dans l'éther, les radicaux précipitent immédiatement de l'argent métallique d'une solution de ni-

trate d'argent alcoolique. Les iodures, au contraire, en précipitent instantanément de l'iodure d'argent. A la température ordinaire, les radicaux ont une consistance épaisse ou huileuse. Ils sont complétement insolubles dans l'eau, et ne sont pas mouillés par ce liquide. Leur odeur n'est pas très-prononcée, mais assez difficile à définir; elle rappelle celle qu'exhalent certains fruits pourris. Lorsqu'on en frotte une goutte entre les doigts, il se développe une forte odeur d'étain. Leur saveur est brûlante et désagréable. Ils ne s'enflamment ni ne fument à l'air; lorsqu'on les allume, ils brûlent avec une flamme éclairante qui lance des gerbes d'étincelles, et qui répand une épaisse fumée. Lorsque leur solution éthérée s'évapore spontanément à l'air, elle subit une oxydation lente, et l'on obtient des oxydes. Ces oxydes se présentent tantôt sous la forme de poudres amorphes insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, tantôt à l'état de masses sirupeuses qui cristallisent au bout de quelque temps, et qui se dissolvent difficilement dans l'eau et facilement dans l'alcool et dans l'éther. A cet égard, les radicaux se partagent nettement en deux classes. Les uns forment des oxydes insolubles dans l'alcool et se précipitant par l'ammoniaque de leurs dissolutions salines; les autres, au contraire, forment des oxydes solubles dans l'alcool, éliminant l'ammoniaque de ses combinaisons, et se comportant, en général, comme des bases puissantes. Les radicaux de la première classe forment des combinaisons haloïdes cristallisables et inodores, et, à l'état d'oxydes, des combinaisons salines qui cristallisent également. Les combinaisons haloïdes des radicaux de la seconde classe sont, au contraire, liquides, et possèdent une odeur très-forte qui rappelle celle de l'essence de moutarde. Ces radicaux possèdent les uns et les autres la propriété de s'enflammer avec explosion, lorsqu'on les humecte avec quelques gouttes d'acide azotique fumant; l'acide nitrique étendu réagit sur eux comme sur les métaux. Il se dégage des vapeurs rouges, et il se forme

des nitrates. Ils se combinent avec une extrême énergie au chlore, au brome et à l'iode. Ils décomposent les acides hydratés avec dégagement d'hydrogène. On voit, par ce qui précède, que ces radicaux se comportent, en général, comme des métaux positifs, et que chacun d'eux peut devenir une source abondante de combinaisons.

Pour les séparer les uns des autres, on ajoute $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{12}$ d'alcool à la solution éthérée qui les renferme, et l'on distille l'éther au bain-marie. L'opération étant terminée, on trouve au fond de la cornue une masse d'un rouge foncé, presque noire, d'une consistance de térébenthine; on décante la solution alcoolique encore chaude dans un vase rempli d'acide carbonique où on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, il s'en sépare une quantité considérable d'une huile jaunâtre, dont on décante la nouvelle eau mère alcoolique. Quoique les radicaux isolés soient insolubles dans l'alcool, cette dernière eau mère en contient cependant une quantite notable. En y ajoutant de l'eau goutte à goutte, on en sépare un liquide huileux presque incolore, que l'on conserve sous l'eau dans des flacons bien bouchés. On continue l'addition jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau mère ne précipite plus d'argent métallique d'une solution de nitrate d'argent alcoolique, mais bien de l'iodure d'argent pur. Les différentes huiles précipitées constituent les radicaux, tandis que l'eau mère alcoolique renferme les iodures.

Examen des radicaux. — Ils se trouvent :

1°. Dans la masse foncée et épaisse qui se dépose pendant la distillation de la solution éthérée mélangée d'alcool;

2°. Dans l'huile jaune qui se dépose au bout de vingt-quatre heures de la solution alcoolique froide;

3°. Dans l'huile incolore que l'eau précipite de la solution alcoolique.

La masse foncée et épaisse qui se dépose pendant la dis-

tillation de la solution éthérée primitive mélangée avec de l'alcool, renferme deux radicaux, le stannéthyle

$$Sn\,E = Sn\,(C^4\,H^5),$$

mélangé avec une petite quantité d'un radical très-coloré de la formule

$$Sn^6\,E^4 = Sn^6\,(C^4\,H^5)^4.$$

M. Lœwig les a séparés en dissolvant le mélange dans l'éther et en ajoutant à la solution de petites quantités d'alcool. Il se précipite une masse noire poisseuse qui constitue, d'après l'auteur, un radical particulier, se combinant à l'oxygène pour former un oxyde $Sn^6\,E^4\,O$, et décomposant l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène pour former un chlorure cristallisable en belles écailles nacrées $Sn^6\,E^4$, Cl. L'auteur a fixé la composition de ces matières par l'analyse.

La matière huileuse qui dépose de la solution alcoolique chaude au bout de vingt-quatre heures, est une masse d'apparence grasse, et se sépare au bout de quelque temps en deux couches. La couche inférieure est transparente et possède une faible couleur rougeâtre et la consistance de l'huile d'olives; elle renferme principalement du stannéthyle. La couche supérieure renferme du stannéthyle et un nouveau radical que l'auteur désigne sous le nom d'*acéstannéthyle*. Il a séparé ces deux radicaux en les unissant directement à l'iode après les avoir dissous dans l'éther et en faisant cristalliser les iodures dans l'alcool. Il se sépare d'abord de magnifiques aiguilles groupées en étoiles : c'est l'iodure d'acéstannéthyle $Sn^4\,(C^4\,H^5)^3$, $I = Sn^4\,E^3$, I. Les grandes aiguilles qui se séparent ensuite sont de l'iodure de stannéthyle Sn E, I.

Les huiles incolores obtenues par la précipitation fractionnée de la solution alcoolique des radicaux, au moyen de petites quantités d'eau, sont formées par différents radicaux. Les premières portions précipitées, transformées en iodures, ont donné principalement de l'iodure de stanné-

thyle. Les portions suivantes ont donné des iodures d'une consistance huileuse et d'une odeur épouvantable, dans lesquels se sont formées peu à peu de belles tables rhomboïdales renfermant $Sn^4(C^4H^5)^4, I, = Sn^4E^4, I$. C'est l'iodure d'un radical que M. Lœwig nomme *élaylstannéthyle*. Les iodures huileux au sein desquels ces cristaux s'étaient déposés, ont été soumis à la distillation avec de l'eau, et les produits de cette distillation ont été dissous séparément dans l'alcool et traités par l'oxyde d'argent. On a obtenu ainsi de l'iodure d'argent et les oxydes des radicaux. La portion des iodures qui avait passé d'abord à la distillation et qui était assez liquide, a fourni un oxyde cristallisable, dans sa solution alcoolique, en beaux prismes, auxquels étaient mélangés de petits cristaux mamelonnés. La portion des iodures qui a passé en dernier lieu, et qui était plus épaisse, a fourni un oxyde cristallisable en petits mamelons, auxquels étaient mélangés une petite quantité de cristaux prismatiques. Ces deux espèces de cristaux ont été dissous séparément dans l'alcool, saturés par l'acide sulfurique, et la solution alcoolique a été abandonnée à l'évaporation spontanée. L'oxyde de l'iodure visqueux a donné d'abord une grande quantité de petits cristaux lancéolés, et, plus tard, une petite quantité de beaux prismes, tandis que l'oxyde de l'iodure liquide a donné une grande quantité de ces derniers cristaux et une petite quantité des premiers. L'alcool dissout les cristaux lancéolés beaucoup moins facilement que les gros cristaux prismatiques, ce qui permet de les séparer facilement.

Les cristaux prismatiques volumineux renferment

$$Sn^2(C^4H^5)^3O, SO^3.$$

Ils sont formés, par conséquent, par l'oxyde d'un radical Sn^2E^3 que l'auteur nomme *méthylstannéthyle*.

Les petits cristaux lancéolés, difficilement solubles dans l'alcool, ont pour composition $Sn^4(C^4H^5)^5O, SO^3$; et ren-

ferment, par conséquent, un radical de la forme Sn^4E^5 que l'auteur nomme *éthylstannéthyle*.

Lorsque, comme on vient de le supposer, on fait réagir l'éther iodhydrique sur un alliage formé de 1 partie de sodium pour 6 parties d'étain, et qu'on a mélangé préalablement avec un poids égal de sable, il ne se forme que les radicaux précédemment indiqués. Si, au contraire, on emploie pour ces expériences un alliage plus riche en sodium, indépendamment de ces radicaux, il se forme des iodures. Dans ce dernier cas, la réaction est quelquefois tellement violente, que la masse devient incandescente dans quelques points, effet que l'on ne parvient à empêcher qu'en ajoutant plus de sable. Quoi qu'il en soit, les iodures qui se forment dans ces circonstances se partagent en deux groupes distincts. Les uns sont inodores et doués de la propriété de cristalliser; les autres possèdent une odeur intense et une consistance huileuse. Le plus souvent, ces iodures se trouvent dissous dans l'eau mère alcoolique d'où l'on a précipité, par l'eau, les dernières portions des radicaux. En abandonnant cette eau mère à l'évaporation spontanée, on obtient quelquefois de petits cristaux durs peu solubles dans l'alcool, et qui cristallisent en tables de la solution alcoolique bouillante. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule $Sn^2(C^4H^5)^2,I$, et le radical Sn^2E^2 qu'ils renferment a été nommé par M. Lœwig *méthylènestannéthyle*. L'eau mère qui a déposé ces cristaux renferme encore les iodures de tous les autres radicaux déjà indiqués.

En résumé, par l'action de l'éther iodhydrique sur un alliage de sodium et d'étain, il se forme les radicaux suivants (1) :

---

(1) L'idée qui a servi de base à la nomenclature de ces radicaux repose sur une analogie, un peu éloignée peut-être, des formules qui exprime leur composition, avec celles des hydrogènes carbonés désignés sous le nom de *méthylène* C^2H^2, d'*élayle* C^4H^4, d'*acétyle* C^4H^4, de *méthyle* C^2H^3 et d'*éthyle* C^4H^5.

Stannéthyle.	$Sn E$
Méthylénestanéthyle	$Sn^2 E^2$
Élaylstannéthyle.	$Sn^4 E^4$
Acéstannéthyle.	$Sn^4 E^3$
Méthylstannéthyle.	$Sn^2 E^3$
Éthylstannéthyle.	$Sn^4 E^5$
Et le radical.	$Sn^6 E^4$

Avant de passer à l'étude des principales combinaisons que forme chacun de ces radicaux, l'auteur indique quelques méthodes propres à les séparer plus facilement les uns des autres. Nous nous contenterons de faire connaître une de ces méthodes.

Lorsqu'on s'est procuré la solution éthérée de tous les produits qui se forment par la réaction de l'éther iodhydrique sur un alliage d'étain et de sodium, on ajoute à cette solution de l'iode par petites portions, tant que la liqueur se décolore. La solution de tous les iodures qui se forment ainsi est mélangée avec de l'alcool, et l'éther est séparé par la distillation. A la solution alcoolique qui reste, on ajoute maintenant de l'oxyde d'argent récemment précipité pour transformer tous les iodures en oxydes. Parmi ces oxydes, les uns sont solubles dans l'alcool, les autres sont insolubles et se précipitent avec l'iodure d'argent. Les premiers sont les oxydes de méthylstannéthyle et d'éthylstannéthyle; les seconds, les oxydes de tous les autres radicaux. On filtre et on lave avec de l'alcool le dépôt d'iodure d'argent et des oxydes insolubles. La solution alcoolique et fortement alcaline est neutralisée par l'acide sulfurique préalablement dilué dans l'alcool faible, et la solution est abandonnée à l'évaporation spontanée. Les sulfates inégalement solubles se séparent et peuvent être purifiés par cristallisation, comme on l'a indiqué plus haut. Pour en isoler les bases à l'état de pureté, il suffit de les dissoudre dans l'alcool et de les décomposer par l'eau de baryte.

Le dépôt d'iodure d'argent et d'oxydes insolubles est délayé, dans un vase à précipiter, avec de l'alcool. La bouillie

claire que l'on obtient ainsi est traitée par l'acide chlorhydrique préalablement mélangé avec de l'alcool, jusqu'à réaction acide. La solution alcoolique des chlorures, exprimée à travers un linge fin, est soumise à l'évaporation spontanée. Les chlorures inégalement solubles dans l'alcool se séparent dans l'ordre suivant : Sn^2E^2, Cl, Sn^4E^3, Cl et Sn^4E^4, Cl (1). Les chlorures décomposés par l'ammoniaque fournissent des précipités d'oxydes, qui peuvent servir directement à la préparation des autres sels.

Après avoir indiqué la marche qu'il a suivie pour isoler les différents radicaux, l'auteur indique sommairement les propriétés qui caractérisent chacun d'eux.

STANNÉTHYLE.—Ce radical (2) se présente sous la forme d'un liquide d'une consistance d'huile épaisse qui, à l'état de pureté, est probablement incolore. A — 12 degrés, il n'est pas encore solide. A + 15 degrés, sa densité est de 1,558. Sa composition s'exprime par la formule

$$Sn\,C^4H^5,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

	Expériences						
	I.	II.	III.	IV.	V.		Théorie.
Carbone.	27,30	26,96	26,99	27,00	28,00	C^4.	27,28
Hydrog..	5,89	5,86	6,00	6,00	5,93	H^5.	5,68
Étain...	»	»	»	»	»	Sn.	67,04

L'équivalent de ce radical a été fixé par la détermination de la quantité d'argent métallique qu'un poids donné de stannéthyle précipite d'une solution alcoolique de nitrate d'argent.

Oxyde de stannéthyle SnE, O.—Lorsqu'on laisse éva-

(1) L'auteur ne dit pas comment on obtient, en suivant le procédé indiqué, les combinaisons du stannéthyle lui-même, qui, d'après ce qui précède, doit se former en plus grande quantité que les autres radicaux.

(2) MM. Cahours et Riche ont signalé, il y a plus de six mois, l'existence de ce radical, dont l'iodure se forme, d'après eux, par l'action de l'étain sur l'éther iodhydrique, à une température d'environ 160 degrés. (*Comptes rendus*, tome XXXV, page 93.)

porer à l'air la solution éthérée de stannéthyle, il se forme de l'oxyde qui se sépare sous la forme d'une poudre blanche insipide et inodore. L'ammoniaque précipite cet oxyde de ses combinaisons; chauffé à l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme claire, en répandant une épaisse fumée d'oxyde d'étain. Sa composition se déduit de l'analyse suivante :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	25,09	C^4............	25,00
Hydrogène.....	5,47	H^5............	5,21
Étain.........	»	Sn............	61,46
Oxygène......	»	O............	8,33
			100,00

Nitrate d'oxyde de stannéthyle (Sn E) O, Az O^5. — On peut obtenir ce sel en dissolvant l'oxyde dans l'acide nitrique faible, ou par double décomposition avec l'iodure de stannéthyle et le nitrate d'argent; il cristallise en assez gros cristaux; lorsqu'on le chauffe, il fond d'abord et brûle ensuite avec une légère explosion. Il renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	15,66	C^4...........	16,00
Hydrogène.....	3,13	H^5............	3,33
Étain.........	»	Sn...........	39,34
Oxyègne.......	»	O............	5,33
Acide nitrique..	34,93	AzO^5..........	36,00
			100,00

Sulfate d'oxyde de stannéthyle (Sn E) O, SO^3. — On l'obtient par la décomposition réciproque de l'iodure de stannéthyle avec le sulfate d'argent; c'est un sel cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool; séché à 100 degrés, il renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	17,20	C^4............	17,64
Hydrogène.....	3,90	H^5...........	3,67
Étain.........	»	Sn............	43,40
Oxygène.......	»	O.............	5,88
Acidesulfurique.	28,78	SO^3...........	29,41
			100,00

Iodure de stannéthyle. — MM. Cahours et Riche (1) ont obtenu cette combinaison en faisant réagir, dans des tubes fermés, l'éther iodhydrique sur l'étain, à une température de 160 à 180 degrés. M. Lœwig pense, qu'indépendamment de l'iodure de stannéthyle, il se forme, dans cette réaction, du stannéthyle libre. Il fait remarquer que M. Cahours a obtenu, parmi les produits qui se sont formés dans cette circonstance, de l'iodure de zinc; ce composé n'a pu se former que par la décomposition d'une partie de l'iodure d'éthyle; l'éthyle mis en liberté a dû se combiner à une portion du zinc pour former du stannéthyle. En épuisant le produit de la réaction par l'alcool, M. Cahours n'a dissous que l'iodure de stannéthyle, et le radical lui-même, insoluble dans l'alcool, a dû rester dans le résidu.

Quoi qu'il en soit, M. Lœwig obtient cet iodure en ajoutant de l'iode à la solution éthérée de stannéthyle, tant que la couleur de ce corps disparaît, et en abandonnant la solution alcoolique à l'évaporation spontanée. Il cristallise en belles aiguilles incolores, souvent longues de 4 pouces; difficilement soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; chauffé au bain-marie, il fond en une huile incolore; à une température plus élevée, il se sublime en aiguilles légères, comme l'acide benzoïque. M. Lœwig y a trouvé :

	Expériences			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.......	10,90	11,46	C^4......	11,21
Hydrogène.....	2,38	2,30	H^5......	2,32
Étain.........	»	»	Sn.....	27,57
Iode..........	58,89	58,89	I......	58,80
				100,00

Bromure de stannéthyle Sn E, Br. — On l'obtient directement, comme l'iodure; il cristallise en belles aiguilles

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXXV, page 93.

facilement fusibles, et se comporte, avec les dissolvants, comme la combinaison précédente.

Chlorure de stannéthyle Sn E, Cl. — Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution d'oxyde de stannéthyle dans l'acide chlorhydrique additionné d'alcool, on obtient de longues aiguilles d'un blanc d'argent, de chlorure de stannéthyle. Ce composé fond à 30 et quelques degrés, et se sublime, par un refroidissement rapide, en une masse amorphe; il est très-volatil, et se sublime, à une douce chaleur, en magnifiques aiguilles dures. Dans ses autres propriétés, il se rapproche des combinaisons précédentes.

MÉTHYLÈNESTANNÉTHYLE Sn^2E^2. —L'auteur n'a pas isolé ce radical, mais il a obtenu l'iodure, dans les circonstances indiquées plus haut (p. 350). L'oxyde d'argent transforme cet iodure en oxyde, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique pour former un chlorure Sn^2E^2, Cl, difficilement soluble dans l'alcool, et se séparant en paillettes brillantes de la solution alcoolique chaude. Ce sel renferme :

	Expériences				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone....	22,14	22,25	22,20	C^8........	22,69
Hydrogène..	4,86	5,00	5,02	H^{10}.......	4,74
Étain.... .	»	»	»	Sn^2.......	55,79
Chlore......	17,06	16,84	16,84	Cl........	16,78
					100,00

ÉLAYLSTANNÉTHYLE. — L'auteur a analysé les combinaisons suivantes, que forme ce radical :

Oxyde d'élaylstannéthyle $(Sn^4 E^4)$ O. — Cet oxyde se présente, comme l'oxyde de stannéthyle, sous la forme d'une poudre amorphe, d'un blanc éclatant, et que l'ammoniaque précipite de ses combinaisons en flocons blancs.

La potasse le précipite aussi, mais un excès de réactif dissout le précipité; il est complétement insoluble dans l'eau, et se dissout très-peu dans l'alcool et dans l'éther; avec les acides, il forme des sels incolores, solubles dans

l'alcool et dans l'éther, et qui sont précipités par l'addition d'une grande quantité d'eau à leur solution alcoolique. Par ces caractères ils se distinguent, d'une manière très-nette, des sels d'oxyde de stannéthyle.

Nitrate d'oxyde d'élaylstannéthyle ($Sn^4 E^4$) O, Az O^5. — Pour obtenir cette combinaison, on dissout, dans un mélange d'alcool et d'éther, la portion des radicaux, qui est précipitée par l'eau de la solution alcoolique primitive; on ajoute à la solution du nitrate d'argent, tant que ce sel est réduit; on filtre et l'on évapore à une douce chaleur la liqueur filtrée. Dans le résidu huileux que l'on obtient ainsi, il se forme peu à peu des cristaux, que l'on exprime et que l'on traite par l'éther : ce véhicule en dissout une partie. Par l'évaporation de la solution éthérée, on obtient des cristaux de nitrate d'élaylstannéthyle. Ce sel renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone	22,23	C^{16}	23,14
Hydrogène	5,02	H^{20}	4,83
Étain	»	Sn^4	57,01
Oxygène	»	O	1,98
Acide nitrique .	13,43	Az O^5	13,04
			100,00

L'*iodure d'élaylstannéthyle* ($Sn^4 E^4$) I cristallise en belles tables rhomboïdales, quelquefois en écailles ou en aiguilles grasses au toucher et friables; il est complétement insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther; sa préparation a été indiquée plus haut (page 349). Il renferme :

	Expériences				
	I.	II.	III.		Théorie.
Étain	49,22	»	»	Zn^4....	49,27
Carbone	19,61	19,14	19,28	C^{16}. ...	20,04
Hydrogène	4,32	4,28	4,52	H^{20}....	4,15
Iode	25,74	26,00	25,10	I......	26,54
					100,00

Le *bromure d'élaylstannéthyle* ($Sn^4 E^4$) Br possède des propriétés et une composition analogues à celles du composé précédent.

Le *chlorure d'élaylstannéthyle* ($Sn^4 E^4$) Cl cristallise en dernier lieu, lorsque le mélange des oxydes (page 352) est dissous dans l'alcool et l'acide chlorhydrique, et que le mélange est abandonné à l'évaporation spontanée.

ACÉSTANNÉTHYLE ($Sn^4 E^3$). — Ce radical n'a pas été isolé à l'état de pureté par l'auteur; mais son existence est suffisamment démontrée par l'analyse de ses combinaisons.

Oxyde d'acéstannéthyle ($Sn^4 E^3$) O. — Cet oxyde est précipité, par l'ammoniaque, de la solution de l'iodure, sous la forme d'une poudre amorphe soluble dans la potasse caustique, et qui se rapproche beaucoup, par ses propriétés, de l'oxyde d'élaylstannéthyle.

Nitrate d'oxyde d'acéstannéthyle ($Sn^4 O^3$) O, AzO^5. — Le meilleur procédé pour obtenir cette combinaison, consiste à décomposer exactement une solution alcoolique d'iodure d'acéstannéthyle, par le nitrate d'argent; il forme de petits cristaux brillants et assez durs, solubles dans l'alcool et peu solubles daus l'éther. Ce sel renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	18,32	C^{12}...........	18,70
Hydrogène....	4,67	H^{15}...........	3,89
Étain.........	»	Sn^4...........	61,30
Oxygène......	»	O..............	2,09
Acide nitrique..	13,67	AzO^5.........	14,02
			100,00

Iodure d'acéstannéthyle ($Sn^4 E^3$) I.—Cette combinaison (*voyez* page 348) cristallise ordinairement de sa dissolution éthérée, en belles aiguilles groupées en étoiles; elle est inodore, insoluble dans l'eau, et se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle renferme :

	Expériences				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone.......	15,25	15,41	15,50	C^{12}....	16,00
Hydrogène.....	3,46	3,41	3,45	H^{15}....	3,33
Étain..........	51,64	»	»	Sn^4....	52,45
Iode..........	28,06	28,38	28,34	I.....	28,22
					100,00

MÉTHYLSTANNÉTHYLE Sn^2E^3.—Les dernières portions du liquide qui se précipitent par l'addition de petites quantités d'eau à la solution alcoolique froide des radicaux, sont formées par un mélange de méthylstannéthyle et d'éthylstannéthyle. Ce mélange, parfaitement incolore, possède une densité de 1,320 et est volatil : propriété par laquelle ces deux radicaux, les plus intéressants de la série, se distinguent de tous les autres stannéthyles.

Oxyde de méthylstannéthyle.—Pour obtenir cette base à l'état de pureté, on dissout le sulfate pur dans l'alcool, on décompose la dissolution avec de l'eau de baryte, et l'on évapore le tout à siccité au bain-marie, à une température d'environ 80 degrés. Le résidu est agité avec de l'alcool, et la solution alcoolique est évaporée sous une cloche renfermant un vase avec de l'acide sulfurique. A une certaine concentration de la liqueur, il se forme de beaux prismes transparents, qui renferment probablement de l'eau de cristallisation, qui représentent l'hydrate de la base. Ces cristaux fondent déjà au-dessous de 100 degrés, en un liquide huileux, et se volatilisent peu à peu, quoique très-lentement. Lorsqu'on fond ces cristaux au bain-marie, et qu'on expose au-dessus du liquide une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, il se forme des fumées blanches. L'hydrate de méthylstannéthyle, peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool aqueux et dans l'éther; c'est une base puissante, qui sépare l'ammoniaque, la magnésie, l'oxyde de zinc, et en général tous les oxydes de leurs dissolutions; il bleuit immédiatement le papier de tournesol fortement rougi; sa saveur est caustique et très-persistante; il attire l'acide carbonique de l'air; il forme, avec les acides, des sels qui cristallisent facilement, à l'exception du nitrate, et qui se dissolvent tous dans l'alcool et dans l'éther.

Sulfate d'oxyde de méthylstannéthyle.—Ce sel, dont la préparation a été indiquée plus haut (page 349), cristallise de sa dissolution alcoolique en beaux prismes inaltérables à

l'air ; il est faiblement odorant, et provoque l'éternuement. Difficilement soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool. Il renferme :

	Expériences					
	I	II.	III.	IV.		Théorie.
Carbone....	28,01	28,17	28,43	28,02	C^{12}..	28,45
Hydrogène..	5,94	6,24	6,01	6,08	H^{15}..	5,93
Étain......	»	»	»	»	Sn^2..	46,60
Oxygène...	»	»	»	»	O...	3,21
Acide sulfur.	15,79	15,56	15,78	15,72	SO^3..	15,81
						100,00

L'auteur a obtenu le nitrate, l'iodate et le bromate de méthylstannéthyle. Ces deux dernières combinaisons se séparent à l'état de petits cristaux brillants, lorsqu'on ajoute de l'iode ou du brome à une solution alcoolique d'oxyde de méthylstannéthyle, tant que la couleur disparaît.

Iodure de méthylstannéthyle (Sn^2E^3) I. — Pour obtenir cette combinaison à l'état de pureté, on traite une solution alcoolique d'oxyde avec de l'acide iodhydrique aqueux ; on ajoute de l'éther et de l'eau, et on agite la liqueur. L'iodure se dissout dans l'éther, et reste, après l'évaporation de ce véhicule, sous la forme d'un liquide recouvert d'une petite couche d'eau. Desséchée sur quelques fragments de chlorure de calcium, cette combinaison se présente sous la forme d'un liquide mobile, transparent, fortement réfringent et possédant une forte odeur d'essence de moutarde. Quoiqu'il n'entre en ébullition qu'entre 180 et 200 degrés, ce liquide se volatilise complétement au bout de quelque temps lorsqu'on le chauffe sur un bain-marie. Avec l'alcool et l'éther, il se mélange en toutes proportions. L'eau ne le dissout qu'en petite quantité. Sa densité est de 1,850. Il renferme :

	Expériences				
	I.	II.	III		Théorie.
Carbone......	21,96	22,06	21,83	C^{12}....	21,68
Hydrogène.....	4,58	4,68	4,71	H^{15}....	4,26
Étain.........	»	»	»	Sn^2....	35,44
Iode.........	37,93	37,93	37,55	I......	38,22
					100,00

Le *bromure de méthylstannéthyle* $(Sn^2E^3)Br$, que l'on obtient par un procédé analogue à celui que l'on vient d'indiquer, possède les mêmes propriétés que la combinaison précédente. Sa densité est de 1,630.

Le *chlorure de méthylstannéthyle*, que l'on prépare comme l'iodure et le bromure, est un liquide limpide fortement réfringent, dont l'odeur est encore plus pénétrante que celle des combinaisons précédentes; il est plus volatil qu'elles et se mêle, en toutes proportions, avec l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,320.

Éthylstannéthyle. — L'auteur a préparé et analysé les combinaisons suivantes de ce radical :

Oxyde d'éthylstannéthyle $(Sn^4E^5)O$. — On obtient cet oxyde avec le sulfate pur, par le même procédé que l'oxyde de méthylstannéthyle. Il cristallise à l'état d'hydrate de sa solution alcoolique; ces cristaux ont la forme de mamelons. C'est une base puissante qui sépare l'ammoniaque et les oxydes métalliques de ses dissolutions. Il est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; exposé à l'air, il en attire rapidement l'acide carbonique. Avec les acides, il forme des sels cristallisables; toutefois ses propriétés basiques sont moins énergiques que celles de l'oxyde de méthylstannéthyle. L'hydrate d'oxyde d'éthylstannéthyle paraît renfermer $(Sn^4E^5)O, HO$.

Sulfate d'oxyde d'éthylstannéthyle.—Ce sel, dont la préparation a été indiquée plus haut (page 349), cristallise de sa dissolution alcoolique en petites aiguilles qui perdent rapidement leur transparence à l'air. Il est à peine soluble dans l'eau, et il se dissout plus difficilement dans l'alcool que le sel correspondant de méthylstannéthyle. Il renferme :

	Expériences				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone.......	27,31	27,53	27,11	C^{20}....	27,97
Hydrogène.....	6,01	5,98	5,75	H^{25}....	5,82
Étain..........	»	»	»	Sn^4....	55,03
Oxygène.......	»	»	»	O.....	1,86
Acide sulfurique.	9,20	9,17	8,91	SO^3...	9,32
					100,00

Les composés haloïdes de l'éthylstannéthyle se distinguent des combinaisons correspondantes du méthylstannéthyle par une certaine viscosité et par une densité moins considérable. Par leur odeur et la manière dont ils se comportent avec les véhicules, ils se confondent, pour ainsi dire, avec ces dernières combinaisons; comme elles ils sont réduits instantanément par le potassium et le sodium, et le radical est mis en liberté. Leur mode de préparation est exactement le même.

L'*iodure d'éthylstannéthyle* est un liquide parfaitement incolore, d'une consistance huileuse et d'une densité de 1,724. Il a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

	Expériences			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.......	23,75	22,92	C^{20}.....	23,62
Hydrogène.....	5,08	5,21	H^{25}.....	4,90
Étain..........	»	»	Sn^4.....	46,46
Iode...........	25,62	26,43	I......	25,02
				100,00

Le *bromure d'éthylstannéthyle* $(Sn^4E^5)Br$ est moins épais que l'iodure; sa densité est de 1,48. Le *chlorure* $(Sn^4E^5)Cl$ ressemble au bromure et possède une densité de 1,30.

Sur le blanc de baleine; par M. Heintz (1).

Depuis les travaux de MM. Chevreul (2), Dumas et Peligot (3), et Lawrence Smith (4), on regarde généralement le blanc de baleine comme une combinaison conjuguée, saponifiable par l'action des alcalis, et analogue, jusqu'à un certain point, aux graisses neutres. On sait, en effet, que par la saponification on peut en éliminer une

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXXXVII, pages 21 et 267.
(2) *Recherches sur les corps gras*, page 171.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXII, page 5.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI, page 40.

substance neutre cristallisable, que l'on a désignée sous le nom d'*éthal*. M. Lawrence Smith ayant cherché à démontrer que l'acide qui se forme dans cette circonstance n'est autre que l'acide éthalique lui-même, on a envisagé l'éthal comme une sorte d'éther composé, renfermant les éléments de l'acide éthalique et ceux de l'éthal, moins 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^{64}H^{64}O^{4}}_{\text{Éthal.}} = \underbrace{C^{32}H^{31}O^{3}, C^{32}H^{33}O}_{\text{Éthalate d'oxyde de cétyle.}} = \underbrace{C^{32}H^{32}O^{4}}_{\text{Ac éthaliq.}} + \underbrace{C^{32}A^{34}O^{2}}_{\text{Éthal.}} - 2\,HO.$$

M. Heintz, qui vient de publier sur ce sujet un travail fort étendu, attribue au blanc de baleine une composition beaucoup moins simple que celle qui est exprimée par les formules précédentes. Voici, en abrégé, la manière dont ce chimiste a opéré pour arriver aux résultats qu'il a énoncés dans son Mémoire.

Sept cent cinquante grammes d'éthal du commerce ont été saponifiés avec une solution alcoolique de potasse renfermant environ 125 grammes d'alcali sec. L'opération étant terminée, on a ajouté de l'eau, et l'on a distillé l'alcool; il est resté un savon renfermant de l'éthal, et qui a été décomposé par l'acide sulfurique faible et bouillant.

Après avoir constaté que le liquide aqueux et acide ne renfermait que des traces de glycérine, l'auteur a cherché à séparer l'éthal des acides gras avec lesquels il était mélangé. A cet effet, le mélange a été dissous dans l'alcool chaud, et la liqueur, sursaturée par l'ammoniaque, a été précipitée par une dissolution concentrée et bouillante de chlorure de barium; le précipité a été recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool chaud, dans un entonnoir de Plantamour. On a obtenu un premier dépôt de sels de baryte (*a*), et une eau mère alcoolique renfermant l'éthal avec d'autres sels de baryte. L'alcool ayant été distillé, le résidu a été épuisé par l'éther, qui a dissous l'éthal, tandis qu'il est resté une seconde portion de sels de baryte (*b*).

La solution éthérée renferme l'éthal avec une petite quantité d'un sel de baryte.

L'auteur a purifié l'éthal par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Pour l'obtenir parfaitement pur, il recommande de laisser refroidir lentement la solution alcoolique et de séparer les paillettes nacrées qui se déposent en premier lieu, et qui ne sont autre chose que du blanc de baleine non saponifié. L'éthal qu'il a obtenu, fusible à 49° ou 49°,5, renfermait :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone....	79,25	79,29	C^{32}......	79,34
Hydrogène..	14,05	14,06	H^{34}......	14,05
Oxygène....	6,70	6,65	O^{2}.......	6,61
	100,00	100,00		100,00

La première eau mère alcoolique d'où l'éthal s'était déposé, évaporée lentement, a laissé déposer, par le refroidissement, de nouvelles quantités d'éthal qui ont été séparées par expression. Cette eau mère s'est réduite par des évaporations successives en une petite quantité de liquide qui renfermait encore des acides gras et d'autres substances. On a ajouté à cette liqueur de l'ammoniaque et une solution alcoolique d'acétate de baryte. Il s'est formé un troisième dépôt de sels de baryte (*c*). Dans la nouvelle eau mère alcoolique, l'auteur a signalé l'existence d'un corps neutre solide, et fusible à 10 ou 12 degrés, et que, d'après lui, il est très-difficile d'obtenir à l'état de pureté. Il l'a néanmoins soumis à l'analyse, et lui attribue la composition exprimée par la formule

$$C^{18} H^{18} O^{2}.$$

Passant à l'examen des trois dépôts de sels de baryte obtenus dans les opérations précédentes, l'auteur y a signalé la présence d'un certain nombre d'acides gras, qu'il a séparés les uns des autres par la méthode des précipitations partielles.

Voici en quoi consiste cette méthode :

On dissout le mélange des acides dans une quantité d'alcool suffisante pour que rien ne cristallise même à 0 degré. A la solution alcoolique et bouillante on ajoute une solution alcoolique et bouillante d'acétate de plomb (quelquefois d'acétate de magnésie ou d'acétate de baryte), en quantité telle, que la moitié seulement des acides gras puisse se combiner à la base. Pour la plupart des acides gras, la quantité d'acétate de plomb qu'il convient d'employer, est égale au tiers du poids des acides gras. S'il se forme un précipité à chaud, on le redissout en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique, et on laisse refroidir. Après le refroidissement, on sépare par la filtration et par l'expression le précipité de la liqueur, au sein de laquelle il s'est formé. On isole les acides gras qu'ils contiennent l'un et l'autre, et dans le cas où leurs points de fusion sont différents, on soumet chacun d'eux isolément au traitement qui vient d'être indiqué. On continue ces précipitations partielles jusqu'à ce que l'on obtienne, avec le précipité et avec l'eau mère, des acides gras jouissant de propriétés identiques. Pour achever la purification, on dissout à plusieurs reprises les acides isolés dans l'alcool, et l'on fait cristalliser (1).

Les sels de baryte insolubles dans l'alcool (*a*) (*voir* page 362) ont été décomposés par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique faible. Les acides, séparés et solidifiés par le refroidissement, ont été dissous dans une petite quantité d'alcool bouillant. Par le refroidissement, les acides les moins solubles dans l'alcool se sont déposés, et ont été séparés par l'expression de l'eau mère alcoolique. Cette opération ayant été répétée plusieurs fois, on a ob-

---

(1) On voit que cette méthode des précipitations partielles repose, en définitive, sur un principe analogue à celui qui sert de base à la méthode des saturations partielles que M. Liebig a appliqué à la séparation des acides gras volatils. (A. W.)

tenu un mélange d'acides gras fusibles à 53°,5, et des eaux mères qui ont été mises de côté.

En précipitant à plusieurs reprises une dissolution alcoolique de ces acides gras par une quantité d'acétate de plomb insuffisante pour les saturer, M. Heintz les a partagés en dix portions, dont chacune a été purifiée par cristallisation dans l'alcool. Les portions *les moins solubles* dans l'alcool renfermaient : 1° un acide fusible à une température supérieure à 62 degrés, qui n'a pas été examiné ; 2° de l'acide margarique en grande quantité ; 3° de l'acide palmétique en quantité plus petite.

Les portions d'acides gras les *plus solubles dans l'alcool* ont été transformées en sels de plomb. Ce mélange de sels, après avoir été épuisé par l'éther pour enlever un peu d'oléate de plomb, a été décomposé par l'acide chlorhydrique, et a fourni un mélange d'acides gras fusibles à 35°,5. Ces acides ont été mélangés avec ceux que l'on a obtenus par l'évaporation des eaux mères alcooliques, d'où s'étaient déposées les portions d'acides gras les *moins solubles dans l'alcool.*

Ce mélange devait renfermer tous les acides gras du blanc de baleine ; seulement les acides les moins solubles (margarique, palmitique, et l'acide fusible à une température supérieure à 62 degrés) devaient s'y trouver en proportion beaucoup moindre. En précipitant partiellement ce nouveau mélange par une solution alcoolique de 2 grammes d'acétate de baryte, et répétant dix fois la même opération après avoir filtré et avec une quantité égale d'acétate de baryte, l'auteur a obtenu onze portions de sels de baryte qui ont été décomposées par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu. Les acides ainsi obtenus possédaient des points de fusion de moins en moins élevés depuis 46°,5 jusqu'à 35 degrés. L'analyse a démontré que ces portions d'acides qui ont été purifiées par des cristallisations répétées dans l'alcool, renfermaient de l'acide margarique, de l'acide myristique $C^{28} H^{28} O^{9}$, et de l'acide cocinique $C^{26} H^{26} O^{4}$.

Quant aux eaux mères alcooliques dont le mélange des

acides gras fusibles à 53°,5 s'était déposé, M. Heintz y a trouvé une huile indifférente, dont il représente la composition par la formule

$$C^{28} H^{26} O^{4},$$

une petite quantité d'acide oléique et un acide gras $C^{28} H^{28} O^{4}$, dont il a analysé le sel de baryte.

Il restait à examiner les deux sels de baryte que l'alcool avait extraits avec l'éthal du premier dépôt de sels de baryte, dont l'analyse vient d'être indiquée.

Le sel (*c*) qui s'était dissous dans l'éther renfermait un acide fusible à 34°,5, qui était probablement de l'acide cocinique. Cependant, comme il a donné à l'analyse des chiffres trop élevés, notamment pour le carbone, l'auteur pense qu'il était impur et qu'il renfermait de petites quantités d'acide oléique.

Quant à la portion des sels de baryte (*b*) qui était restée à l'état insoluble après le traitement par l'éther, elle a fourni, par la décomposition avec l'acide chlorhydrique, un mélange d'acides fusibles à 33°,5. Par des cristallisations répétées dans l'alcool, le point de fusion s'éleva jusqu'à 59 degrés. L'auteur pense que les parties les moins solubles dans l'alcool étaient un mélange d'acide margarique, d'acide palmitique, et peut-être d'autres acides. Les eaux mères alcooliques d'où ces acides s'étaient déposés, ont été neutralisées par l'ammoniaque et précipitées par l'acétate de plomb. Le précipité a été séché et épuisé par l'éther, qui a dissous un sel que l'auteur regarde comme de l'oléate de plomb impur; le résidu a été décomposé par l'acide chlorhydrique étendu. Les acides gras séparés ont été dissous dans vingt fois leur poids d'alcool, et cette solution a été précipitée par une petite quantité d'acétate de baryte pour séparer d'abord les acides palmitique et margarique, que le mélange pouvait encore renfermer. La solution refroidie et filtrée a été saturée par l'ammoniaque et précipitée par l'acétate de magnésie dissous dans une petite quantité d'alcool. L'eau mère séparée par expression du dépôt magnésien a été préci-

pitée par une solution alcoolique bouillante d'acétate de baryte.

Le dépôt barytique renfermait de l'acide myristique presque pur. Quant au dépôt magnésien, l'auteur en a extrait un acide fusible à 53°,5, et dont le point de fusion ne s'est plus élevé après de nouvelles cristallisations. Par le refroidissement, cet acide fondu se prenait en une masse solide formée de petites paillettes nacrées et brillantes. L'auteur y a trouvé :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	74,23	C^{30}......	74,38
Hydrogène....	12,44	H^{30}......	12,40
Oxygène.......	13,33	O^{4}.....	13,22
	100,00		100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{30}H^{30}O^{4},$$

qui exprime la composition d'un acide intermédiaire entre l'acide myristique et l'acide palmitique, et que l'auteur désigne sous le nom d'*acide cétique*.

M. Heintz conclut des recherches qui viennent d'être exposées, que le blanc de baleine peut donner naissance à toute une série d'acides gras. Cette substance, dont les propriétés physiques semblent exclure, au premier abord, l'idée d'une composition aussi complexe, serait, en définitive, un mélange de cinq ou six éthers cétyliques composés, que l'auteur désigne de la manière suivante :

1°. Stéarophéthal (?).... $C^{36}H^{37}O^{3}, C^{32}H^{33}O = C^{68}H^{68}O^{4}$;
2°. Margéthal.......... $C^{34}H^{33}O^{3}, C^{32}H^{33}O = C^{66}H^{66}O^{4}$;
3°. Palméthal.......... $C^{32}H^{31}O^{3}, C^{32}H^{33}O = C^{64}H^{64}O^{4}$;
4°. Cététhal............ $C^{30}H^{29}O^{3}, C^{32}H^{33}O = C^{62}H^{62}O^{4}$;
5°. Myristéthal......... $C^{28}H^{27}O^{3}, C^{32}H^{33}O = C^{60}H^{60}O^{4}$;
6°. Cocéthal........... $C^{26}H^{25}O^{3}, C^{32}H^{33}O = C^{58}H^{58}O^{4}$.

On sait, par les recherches de MM. Redtenbacher et Guckelberger, que, par la décomposition de l'acide oléique et des substances protéiques sous l'influence des réactifs oxydants, il se forme une série descendante d'acides gras

$C^n H^n O^4$. Partant de ces données, M. Heintz admet que la combinaison renfermant l'acide stéarophanique (stéarophéthal), c'est-à-dire l'acide le plus riche en carbone et en hydrogène, se forme, en premier lieu, dans l'organisme des cétacés; et que, sous l'influence de la respiration, cette combinaison se transforme dans les autres termes de la même série, moins riches en carbone et en hydrogène.

Indépendamment de ces combinaisons, l'éthal paraît renfermer une petite quantité d'oléine provenant sans doute de l'huile au sein de laquelle il s'est déposé.

En terminant son Mémoire, l'auteur cherche à prouver que, sous l'influence de la chaux potassée, l'éthal pur ne se transforme pas en acide éthalique pur, comme le pensent MM. Dumas et Stas. Il admet que, dans ces circonstances, il se forme un mélange d'acides gras, parmi lesquels se trouve de l'acide palmitique. Les autres acides se formeraient, d'après M. Heintz, par la décomposition de l'acide palmitique sous l'influence de l'excès de potasse.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les phénomènes qui accompagnent les changements de volume de la Vapeur d'eau; par M. Clausius (1).

Dans son Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, M. Clausius a établi les deux équations suivantes :

$$\text{(III)} \qquad \frac{dv}{dt} + c - h = A(\rho - \sigma)\frac{dp}{dt}$$

et

$$(V_a) \qquad v = A\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)(\rho - \sigma)\frac{dp}{dt},$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome LXXXII, page 263, février 1851.

où t désigne la température d'une vapeur en contact avec un excès de son liquide, p sa tension, r sa chaleur latente, $h\,dt$ la quantité de chaleur qu'absorbe l'unité de poids de vapeur saturée en passant de la température t à la température $t + dt$; ρ le volume de cette unité de poids, σ le volume de l'unité de poids, et c la chaleur spécifique du liquide, A une constante, et α le coefficient de dilatation des gaz (1).

On déduit de ces deux équations :

$$\frac{dr}{dt} + c - h = r\frac{\alpha}{1 + \alpha t}.$$

Si l'on considère spécialement la vapeur d'eau, cette formule peut servir à déterminer h, les quantités r et c étant données par les expériences de M. Regnault. En effet, la chaleur spécifique de l'eau est égale à

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2.$$

D'autre part, la chaleur absorbée par l'unité de poids d'eau pour s'élever de la température o degré jusqu'à la température t, et se réduire en vapeur saturée à cette température (2), est donnée par la formule

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,t.$$

Or on a évidemment, r étant la chaleur latente,

$$\lambda = \int_0^t c\,dt + r,$$

et l'on tire de là

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3.$$

Substituant, dans l'équation ci-dessus, ces valeurs de c et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, pages 498 et 504.

(2) Cette quantité de chaleur est celle que M. Regnault a appelée dans son Mémoire la *chaleur totale*. Dans ses expériences, M. Regnault ne mesurait pas précisément la quantité de chaleur absorbée par la formation de la vapeur, mais la quantité dégagée par la condensation. Comme la vapeur se condensait, sans être employée à produire un travail mécanique, ces deux quantités pouvaient être regardées comme égales.

de r, ainsi que les valeurs de $\frac{dr}{dt}$ qui s'en déduisent, on obtient

$$h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695\,t - 0,00002\,t^2 - 0,0000003\,t^3}{273 + t},$$

et cette expression étant évidemment négative, il en résulte qu'une masse de vapeur d'eau qui demeure au maximum de tension en même temps que sa température s'abaisse, absorbe de la chaleur, et qu'elle en dégage si sa température s'élève. Par conséquent, si la vapeur se dilate dans une enveloppe impénétrable à la chaleur, cette dilatation étant accompagnée d'un abaissement de température, une portion de la vapeur doit se précipiter; au contraire, une compression dans des circonstances analogues n'est accompagnée d'aucune précipitation, et fait même passer la vapeur de l'état de vapeur saturée à celui de vapeur dilatée.

M. William Thomson a fait remarquer que ces conclusions paraissent contraires à une expérience qui est bien connue de tous les physiciens. Lorsqu'on met la main au-dessus du jet de vapeur qui s'échappe d'une chaudière à haute pression par l'ouverture d'une soupape de sûreté, on n'éprouve aucune sensation de chaleur. M. Thomson conclut de là, que le jet de vapeur n'est pas chargé de gouttelettes liquides, dont la haute température se ferait nécessairement sentir à la main, et que, par conséquent, la vapeur se dilate sans se condenser en sortant de la chaudière. Afin de concilier cette absence de condensation avec la théorie précédente, M. Thomson admet que le frottement de la vapeur à l'ouverture, dégage une quantité suffisante de chaleur pour vaporiser les gouttelettes liquides que la dilatation aurait formées.

Ces remarques ont conduit M. Clausius à reprendre la question et à l'examiner sous divers points de vue. Il a étudié séparément les trois cas principaux qui peuvent se présenter dans la dilatation de la vapeur d'eau.

Premièrement, on peut admettre que la vapeur en se

dilatant doit surmonter une résistance constamment égale à sa force élastique. Si en même temps on ajoute ou l'on enlève à la vapeur, à chaque instant, une quantité de chaleur convenable, pour la maintenir à l'état de vapeur saturée, on se trouve précisément dans les circonstances que M. Clausius a considérées dans son premier Mémoire, et les formules démontrées plus haut sont applicables. Dans ce cas, le travail produit par la vapeur exige une telle consommation de chaleur, que, pour maintenir la vapeur à l'état de saturation, il faut lui fournir une quantité de chaleur représentée par

$$Q_1 = \int_{t_1}^{t_2} h dt,$$

t_1 et t_2 désignant la température initiale et la température finale de la vapeur. Si l'on prend pour h l'expression donnée plus haut, si d'ailleurs on fait $t_2 = 100$ degrés, et successivement $t_1 = 180°,3$ et $t_1 = 152°,2$, ce qui correspond à des pressions initiales de 10 et de 5 atmosphères, on obtient pour Q_1 les valeurs

74,9 et 52,1.

En second lieu, on peut supposer que la vapeur saturée à la température t_1, renfermée dans un vase où elle n'est point en contact avec un excès liquide, vienne à s'échapper dans l'atmosphère. La vapeur, en sortant du vase, se dilate jusqu'à ce que sa pression soit réduite à 1 atmosphère, et se mélange ensuite avec l'air; il s'agit de savoir combien il faut lui communiquer de chaleur par unité de poids, pour la maintenir saturée pendant cette dilatation, et pour prévenir ainsi toute condensation. Le travail *intérieur* de la vapeur est évidemment le même que dans le premier cas, mais le travail *extérieur* est beaucoup moindre, la résistance à surmonter n'étant que de 1 atmosphère pendant toute la durée du phénomène. Si l'on néglige le travail absorbé par

le frottement à l'ouverture (1) et le travail nécessaire pour communiquer à la vapeur la vitesse qu'elle possède aux points où sa tension est réduite à 1 atmosphère, le travail extérieur est, dans le premier cas, exprimé par

$$\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\, d\rho,$$

p désignant à chaque instant la pression de la vapeur, ρ le volume de l'unité de poids, et ρ_1 et ρ_2 étant la valeur initiale et la valeur finale de ce volume. Dans le second cas, si l'on appelle p_2 la pression atmosphérique, le travail extérieur est égal à

$$\int_{\rho_1}^{\rho_2} p_2\, d\rho.$$

Or, le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique exige que la différence des quantités de chaleur qu'il faut fournir à la vapeur, dans les deux cas, pour la maintenir saturée, soit proportionnelle à la différence des travaux extérieurs, le travail intérieur étant le même. Donc, si Q_2 est la quantité de chaleur fournie dans le second cas, on doit avoir

$$Q_1 - Q_2 = A\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\, d\rho - A\int_{\rho_1}^{\rho_2} p_2\, d\rho,$$

$\frac{1}{A}$ désignant l'équivalent mécanique de la chaleur, ou bien

$$Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} h\, dt - A\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\, d\rho + A\int_{\rho_1}^{\rho_2} p_2\, d\rho.$$

(1) Le frottement étant une résistance opposée au mouvement de la vapeur, une certaine quantité de chaleur doit être consommée pour vaincre cette résistance; il est vrai que l'un des effets du frottement est de dégager de la chaleur, et qu'une partie de la chaleur consommée est ainsi restituée à la vapeur. Mais on voit que l'influence du frottement dans l'écoulement d'une vapeur est de *consommer* de la chaleur, bien loin d'en *produire*, comme l'avait supposé M. Thomson.

Mais, évidemment,

$$\int_{\rho_1}^{\rho_2} p_2\, d\rho = p_2(\rho_2 - \rho_1).$$

L'intégration par parties donne

$$\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\, d\rho = p_2\rho_2 - p_1\rho_1 - \int_{p_1}^{p_2} \rho\, dp.$$

Si l'on désigne par σ_1 le volume de l'unité de poids du liquide à la température initiale t_1, on peut mettre cette relation sous la forme

$$\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\, d\rho = p_2(\rho_2 - \sigma_1) - p_1(\rho_1 - \sigma_1) - \int_{p_1}^{p_2} (\rho - \sigma_1)\, dp,$$

ou bien, en prenant la température t pour variable indépendante,

$$\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\, d\rho = p_2(\rho_2 - \sigma_1) - p_1(\rho_1 - \sigma_1) - \int_{t_1}^{t_2} (\rho - \sigma_1)\frac{dp}{dt}\, dt.$$

Substituant dans la valeur de Q_2, il vient

$$Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} \left[h + A(\rho - \sigma_1)\frac{dp}{dt}\right] dt + A(\rho_1 - \sigma_1)(p_1 - p_2).$$

La quantité σ_1 est constante, par hypothèse, mais il n'y aura pas d'erreur sensible si, dans l'intégration, on lui substitue une quantité très-peu variable, le volume σ de l'unité de poids d'eau, considéré à la température variable t. On obtient alors, en vertu de la relation

$$h + A(\rho - \sigma)\frac{dp}{dt} = \frac{dr}{dt} + c,$$

démontrée par M. Clausius dans un précédent Mémoire (1),

$$Q_2 = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dr}{dt} + c\right) dt + A(\rho_1 - \sigma_1)(p_1 - p_2)$$
$$= -0{,}305(t_1 - t_2) + A(\rho_1 - \sigma_1)(p_1 - p_2).$$

Pour effectuer le calcul, il faudrait connaître la loi des

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 498.

densités de la vapeur d'eau; mais on peut déterminer la valeur de $A p_1 (\rho_1 - \sigma_1)$, en suivant la marche indiquée par M. Clausius dans le Mémoire cité (1). On obtient ainsi, en prenant $t_2 = 100$ et t_1 égal aux mêmes températures que dans le premier cas, successivement

$$Q_2 = 17,0 \quad \text{et} \quad Q_2 = 19,5.$$

Troisièmement, enfin, on peut supposer que le vase d'où la vapeur s'échappe dans l'atmosphère, contient de l'eau maintenue à une température constante par l'action d'un foyer de chaleur. C'est précisément le cas de l'expérience considérée par M. Thomson. Soient ABCD le vase, EF le niveau intérieur de l'eau, GJKM le jet de vapeur (régularisé, si l'on veut, par un ajutage ayant la forme de l'espace GJKM). Il est clair qu'à une petite distance de l'ori-

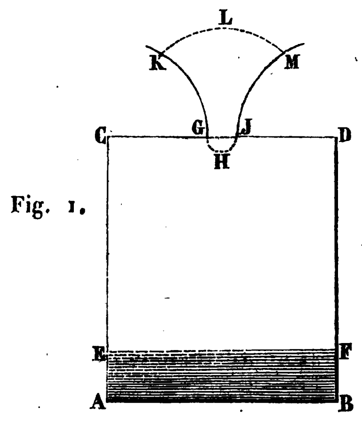


Fig. 1.

fice GJ à l'intérieur de la chaudière, la vapeur possède la pression p_1, la température t_1 et le volume ρ_1 sous l'unité de poids qu'elle possède dans le reste de l'espace CDEF. Soit GHJ la surface à partir de laquelle l'état de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 502. L'équation (V_a) donne le moyen de calculer $\frac{Ap(\rho - \sigma)}{1 + \alpha t}$, et, par suite, $Ap(\rho - \sigma)$, puisque α n'est autre chose que le coefficient de dilatation des gaz.

la vapeur commence à se modifier. Soit de même KLM la surface qui contient les points où la vapeur a pris la pression p_2 de l'atmosphère, sans s'être encore mélangée avec l'air. Déterminons la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à l'unité de poids de vapeur pour qu'elle arrive en KLM à l'état de vapeur saturée, avec la température t_2 et le volume ρ_2 qui conviennent à la tension maxima p_2.

Pour y parvenir, on procède exactement comme dans le deuxième cas. On remarque que le travail *intérieur* de la vapeur étant toujours le même, il suffit d'estimer le travail *extérieur;* la différence des travaux *extérieurs* produit dans le premier et le troisième cas, sera proportionnelle à la différence des quantités de chaleur consommées. Or, pour faire passer par la surface GHJ l'unité de poids de vapeur avec le volume ρ_1 et la pression p_1, il faut produire un travail égal à $p_1 \rho_1$; pour faire sortir par la surface KLM le poids de vapeur avec le volume ρ_2 et la pression p_2, il suffit d'un travail $p_2 \rho_2$. Si les deux travaux $p_1 \rho_1$ et $p_2 \rho_2$ étaient égaux, la vapeur de GHJ en KLM ne ferait que transporter une certaine quantité de travail produit par la vapeur qui se forme dans l'intérieur du vase aux dépens de l'eau liquide; si ces deux travaux sont inégaux, il y a dans l'espace KLMGHJ consommation ou production d'une certaine quantité de travail. Comme d'ailleurs $p_2 \rho_2$ est plus petit que $p_1 \rho_1$, il y a en réalité destruction d'une certaine quantité de travail égal à $p_1 \rho_1 - p_2 \rho_2$, ou, si l'on veut, production d'un travail négatif égal à $p_2 \rho_2 - p_1 \rho_1$.

Donc, en appliquant le mode de raisonnement qu'on a déjà suivi dans le deuxième cas, on posera

$$Q_3 = Q_1 - A\left[\int_{\rho_1}^{\rho_2} p\,d\rho - (p_2 \rho_2 - p_1 \rho_1)\right].$$

Exécutant les calculs de la même manière, on obtient

$$Q_3 = -0{,}305\,(t_1 - t_2).$$

La valeur négative de cette expression indique que la vapeur, en passant de la surface GHJ sur la surface KLM, doit perdre de la chaleur, au lieu d'en recevoir de l'extérieur, pour demeurer à l'état de saturation. On voit donc que toute condensation est impossible, et que l'expérience citée par M. Thomson s'explique sans nouvelle hypothèse (1). Si l'on donne à t_1 et à t_2 les mêmes valeurs que précédemment, on trouve

$$Q_3 = -15,9 \quad \text{pour} \quad t_1 = 152^\circ,2,$$
$$Q_3 = -24,5 \quad \text{pour} \quad t_1 = 180^\circ,3.$$

Il est remarquable que la valeur de Q_3 soit égale à la différence des deux quantités que l'on appelle ordinairement les *chaleurs totales de vaporisation* aux températures t_1 et t_2. C'est précisément la valeur que l'on obtiendrait en partant de la théorie ordinaire de la chaleur.

Mémoire sur la polarité électrochimique des gaz, suivi d'une Note sur les décharges obscures; par M. Grove (2).

Lu à la Société royale de Londres, les 1er et 24 avril et 9 juillet 1852.

Dans une Note insérée dans le *Philosophical Magazine*, en 1840, M. Grove avait montré que, lorsqu'on produisait l'arc voltaïque entre deux conducteurs métalliques, le conducteur positif s'échauffait presque toujours plus que le conducteur négatif. Il avait expliqué ce fait par l'hypothèse d'une action chimique inégale, exercée par le gaz ambiant sur les deux conducteurs. Sans attacher d'ailleurs une grande importance à cette idée, il avait été ainsi conduit à se demander si une décharge électrique, en traversant un gaz, ne produirait pas quelque effet chimique où l'influence

---

(1) M. Thomson ayant présenté de nouvelles objections à M. Clausius, il en est résulté une discussion qu'on peut voir dans le *Philosophical Magazine*, 4e série, tome I, page 474, et tome II, pages 139 et 273.

(2) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome IV, page 498.

différente des deux pôles serait manifeste. L'étude de cette question a été l'objet des expériences décrites dans le présent Mémoire.

Afin d'obtenir aisément des décharges nombreuses et puissantes, M. Grove a fait usage de l'appareil inducteur imaginé par Neeff, que M. Ruhmkorff construit depuis quelques années. Cet appareil se compose, comme on sait, d'un cylindre de fer doux, sur lequel est enroulé un fil conducteur d'assez gros diamètre, par où l'on fait passer un courant voltaïque ; autour du premier fil s'enroule un deuxième fil, très-long et très-fin, qui sert de fil induit. Dès qu'un courant passe à travers le premier fil, le cylindre s'aimante et attire une pièce de fer doux placée tout auprès, qui est disposée de façon à interrompre le circuit, lorsqu'elle s'approche du cylindre, et à le fermer lorsqu'elle revient à sa première position. Le jeu de cette pièce détermine évidemment, en un temps très-court, la production d'un très-grand nombre de courants induits, et si les diverses parties de l'appareil sont bien isolées, l'étincelle d'induction peut acquérir d'assez grandes dimensions, surtout dans l'air raréfié. Dans l'appareil construit par M. Ruhmhorff, pour M. Grove, le fil inducteur avait 30 mètres de long, 2 millimètres de diamètre, et faisait deux cents circonvolutions; le fil induit avait 2500 mètres de longueur, $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre, et faisait dix mille révolutions.

D'assez nombreuses expériences ont été faites avec cet appareil:

1°. Une lame de plaqué d'argent fut placée sur la platine d'une pompe à air, sous une cloche de verre munie à sa partie supérieure d'une boîte à cuir qui laissait passer une tige de cuivre; à l'extrémité inférieure de cette tige était fixée une aiguille d'acier. Un petit flacon plein de potasse fondue servait à absorber la vapeur d'eau qui pouvait exister sous la cloche. On fit le vide dans l'appareil, on y laissa rentrer une très-petite quantité d'eau mélangée d'air et

d'hydrogène (1), et l'on fit communiquer l'aiguille d'acier et la plaque argentée avec les deux extrémités du fil inducteur. Lorsque la plaque fut positive, il s'y forma en peu d'instants une tache circulaire d'oxyde d'argent, présentant successivement les teintes jaune, orangée et bleue qu'on obtient en iodurant à divers degrés une plaque daguerrienne. Le sens du courant étant renversé, la tache disparut, et la surface de l'argent redevint parfaitement nette; de manière toutefois qu'on pût encore distinguer la place occupée par la tache. On répéta l'expérience un grand nombre de fois, en faisant varier la longueur de l'espace traversé par l'étincelle d'induction et la composition du mélange gazeux : on obtint toujours les mêmes résultats, à moins qu'il n'y eût une trop grande quantité d'air dans le mélange; dans ce cas, la plaque d'argent s'oxydait, quel que fût le sens de la décharge. Dans la plupart des expériences, la distance de l'aiguille d'acier à la plaque fut d'environ $2^{mm},5$.

2°. Dans l'air raréfié, sans mélange d'hydrogène, l'oxydation eut lieu, quel que fût le sens du courant; mais elle fut beaucoup plus rapide lorsque la plaque était positive.

3°. Dans l'hydrogène pur raréfié, il ne peut y avoir évidemment aucune oxydation; mais en prolongeant longtemps l'expérience, on vit la surface de la plaque se dépolir légèrement. Si la plaque était primitivement oxydée, elle se désoxydait rapidement dans l'hydrogène, surtout si elle communiquait au pôle positif.

4°. L'aiguille d'acier fut remplacée par des fils de cuivre, d'argent et de platine, sans que les phénomènes parussent sensiblement modifiés.

5°. On introduisit dans le récipient une petite quantité d'azote pur. La plaque s'oxyda, lorsqu'elle fut positive, aux dépens de l'oxygène de l'air laissé dans le récipient par la

(1) Sans avoir pris de mesures exactes, M. Grove estime que la pression sous le récipient ne dépassait pas 18 millimètres de mercure.

raréfaction ; la plaque étant négative, la désoxydation eut lieu comme dans l'hydrogène, mais plus lentement.

6°. Dans l'azote, aussi complétement privé d'oxygène qu'il était possible, les couleurs dues à l'oxydation ne se manifestèrent pas; il se produisit seulement sur la plaque positive une tache noire, probablement due à la désagrégation de la surface, qui ne disparut pas lorsqu'on renversa le sens des décharges. Toutefois l'azote fit disparaître les taches d'oxyde formées dans d'autres expériences lorsque la plaque fut négative.

7°. Dans un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène, les effets furent les mêmes que dans un mélange d'air et d'hydrogène. La raréfaction du mélange permit d'ailleurs de faire passer une nombreuse série d'étincelles sans produire une combinaison rapide des deux gaz.

8°. On obtint les mêmes résultats en augmentant la proportion d'hydrogène du mélange.

9°. On substitua successivement à la plaque argentée des plaques de bismuth, de plomb, d'étain, de zinc, de cuivre, de fer et de platine. Le bismuth se comporta presque exactement comme l'argent; le plomb s'oxyda aisément, mais il fut difficile de faire disparaître la tache d'oxyde. L'étain, le zinc et le cuivre ne s'oxydèrent que lorsqu'on introduisit une grande quantité d'air, et il fut tout à fait impossible de les désoxyder. Le fer s'oxyda seulement lorsque la pression de l'air fut presque égale à 1 atmosphère, et il ne se désoxyda pas plus que les trois métaux précédents. Avec le platine, aucune espèce d'effet ne fut observable.

10°. On iodura la plaque d'argent et on la fit communiquer avec le pôle négatif, le récipient ne contenant que de l'hydrogène pur raréfié. L'iodure se réduisit très-promptement au-dessous de la pointe d'acier.

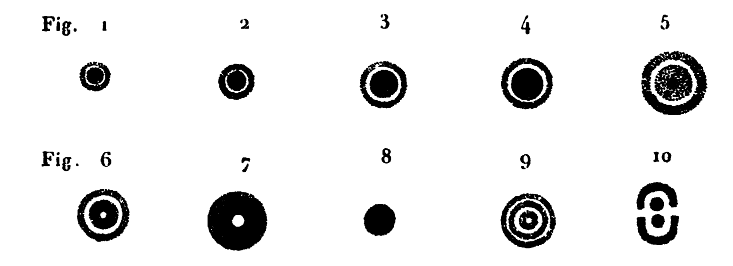
11°. L'appareil d'induction fut remplacé par une machine électrique ordinaire. Dans un mélange de 1 volume d'hydrogène et de 2 volumes d'air, les phénomènes d'induction et de désoxydation se produisirent avec beaucoup de

netteté : seulement les dimensions de la tache d'oxyde furent très-petites.

12°. Un lavage à l'hyposulfite de soude fit disparaître la tache oxydée de la plaque d'argent, comme il fait disparaître la couche iodurée des plaques daguerriennes.

13°. Dans quelques expériences, la tache d'oxyde semble formée de plusieurs cercles concentriques. Pour étudier spécialement cette particularité des phénomènes, M. Grove fit choix d'un mélange de 1 volume d'oxygène et de 4 volumes d'hydrogène. La plaque fut rendue positive, et l'on amena l'extrémité inférieure de l'aiguille d'acier à des distances successivement égales à $\frac{1}{50}$, $\frac{2}{50}$, $\frac{3}{50}$, $\frac{4}{50}$, $\frac{5}{50}$ de pouce anglais ($0^{mm},51$, $1^{mm},02$, $1^{mm},52$, $2^{mm},03$, $2^{mm},54$).

On obtint de la sorte, successivement, les apparences représentées *fig.* 1 à 5. La couleur de la tache centrale était jaune-verdâtre au centre et bleu-verdâtre sur les bords; ensuite venait un cercle d'argent non oxydé, puis un anneau circulaire rouge cramoisi, tirant vers l'orangé sur le bord intérieur, et vers le pourpre foncé sur le bord extérieur. Quelquefois, au milieu de la tache centrale, on voyait un petit espace circulaire où l'argent paraissait parfaitement poli, *fig.* 6. Si l'on augmentait la distance de l'aiguille à la plaque au delà des limites précédentes, la tache centrale et l'anneau extérieur s'élargissaient au point de bientôt se confondre. Lorsque la plaque était négative, il se produisait, en face de la pointe, une sorte d'auréole sombre et mal définie, autour d'un espace circulaire central où l'argent poli était visible, *fig.* 7.



14°. Une plaque d'argent étant placée dans l'air raréfié, on l'oxyda en deux points différents, la plaque étant successivement positive et négative. Ensuite, l'air raréfié étant remplacé par un mélange de 1 volume d'oxygène et de 4 volumes d'hydrogène, on rendit la plaque positive et on amena l'aiguille d'acier successivement sur chacune des deux taches à $\frac{2}{50}$ de pouce de distance. Il se forma immédiatement un anneau brillant, semblable à ceux qu'on avait observés dans les expériences précédentes. Il suit de là évidemment que ces anneaux brillants ne sont pas dus simplement à une absence d'oxydation, mais résultent d'une action particulière de la décharge.

15°. En observant les anneaux avec un microscope d'un grossissement égal à 200 diamètres, on ne vit rien de remarquable.

16°. Dans l'oxygène pur, le protoxyde et le bioxyde d'azote et l'acide carbonique, la plaque s'oxyda également, quel que fût le sens de la décharge. Dans l'oxyde de carbone, il y eut oxydation lorsque la plaque fut positive, et réduction lorsqu'elle fut négative. Dans le gaz oléfiant, lorsque la plaque fut négative, il se produisit une tache assez étendue, montrant les anneaux colorés des lames minces complétement différents de ceux qui viennent d'être décrits. Au bout de quelque temps, il se forma un dépôt pulvérulent qui donnait de brillantes étincelles. C'était probablement du charbon (1). Voici comment M. Grove a essayé de s'expliquer les phénomènes :

« La décharge étant évidemment discontinue, d'après la nature même de l'appareil, avant chaque étincelle le milieu gazeux se polarise, et cette polarité n'est pas seulement physique, comme on le croit généralement, mais aussi chimique, l'oxygène acquérant une tendance à se rendre

(1) M. Grove remarque que les expériences qui viennent d'être décrites ne réussissent pas toujours également bien dans des circonstances qui paraissent identiques. Il faut souvent changer un peu soit le degré de raréaction, soit les proportions des gaz mélangés, soit la distance de l'aiguille à la plaque.

au pôle positif, et l'hydrogène une tendance contraire; au moment qui précède immédiatement la décharge, l'électrode positive est recouverte d'une couche de molécules d'oxygène, et l'électrode négative d'une couche de molécules d'hydrogène. La décharge se produisant, les électrodes sont vivement échauffées ou reçoivent peut-être une disposition particulièrement favorable à l'exercice de leurs affinités chimiques; l'électrode positive s'oxyde, l'électrode négative se désoxyde, si elle est déjà oxydée....

» Deux autres théories pourraient être proposées; on pourrait admettre, par exemple, que la décharge par étincelle comme la décharge électrolytique transporte en sens contraire l'oxygène et l'hydrogène, mais cette idée serait en contradiction avec les expériences 2 et 3, où l'on voit les deux pôles s'oxyder ou se désoxyder simultanément. On pourrait encore imaginer que l'induction diélectrique produit une séparation matérielle des deux gaz; ce ne serait pas une couche moléculaire de chaque gaz qui environnerait les deux, mais une couche d'épaisseur sensible. Un tel phénomène serait assurément très-curieux; mais il serait si peu d'accord avec l'ensemble de nos connaissances sur l'électricité, que je ne m'y arrêterai pas davantage.

» J'ai adopté les vues indiquées plus haut, parce qu'elles m'ont paru s'écarter le moins possible des théories ordinaires de l'électricité, et parce qu'il m'a été tout à fait impossible de m'expliquer les faits d'une autre manière tant soit peu satisfaisante. Si l'on regarde ces vues comme exactes, on remarquera sans doute l'identité presque complète qu'elles établissent entre la polarisation qui, dans un gaz, précède la décharge, et la polarisation qui, dans un électrolyte, précède la fermeture du circuit et la production du courant. »

Dans une Note additionnelle, datée du 24 avril 1852, M. Grove décrit quelques expériences qui ont eu pour objet d'éclaircir le mode de formation des anneaux brillants et obscurs dont il a été parlé plus haut. L'apparence de ces anneaux lui avait suggéré l'idée d'une sorte d'interférence

des diverses décharges électriques; la décharge partant à la fois de l'extrémité du fil d'acier et d'une partie de sa surface, il serait possible d'admettre une sorte d'interférence entre les effets des diverses portions de la décharge qui ont parcouru des chemins inégaux. Quelque peu probable que puisse sembler cette hypothèse, elle a eu le mérite de conduire M. Grove à des observations intéressantes. Il a comparé l'effet d'une décharge transmise par une aiguille d'acier avec celui d'une décharge transmise par un fil de platine enfermé dans un tube de verre, comme dans l'expérience de Wollaston sur la décomposition électrique de l'eau. Le récipient contenant un mélange de 1 volume d'oxygène et de 5 volumes d'hydrogène sous une pression de 12 millimètres, la distance parcourue par les décharges étant d'environ 2 millimètres, et la plaque d'argent étant positive, on n'a obtenu avec le fil de platine qu'une tache sombre et circulaire, *fig.* 8; avec l'aiguille d'acier, on a vu se produire le système d'anneaux représenté *fig.* 9.

Dans une autre expérience, un fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre fut fixé, avec de la cire, dans une position horizontale à $\frac{1}{2}$ millimètre au-dessus de la plaque d'argent. L'extrémité du fil de platine fut placée à $\frac{1}{2}$ millimètre au-dessus du fil et l'on fit passer les décharges. On obtint l'apparence remarquable représentée *fig.* 10.

Enfin, l'idée d'une action analogue aux interférences conduisit M. Grove à examiner l'espace traversé par les décharges entre la pointe et la plaque. Le récipient ne contenant que de la vapeur de phosphore, et la distance de la plaque à l'aiguille étant d'environ 25 millimètres, M. Grove remarqua que la lumière électrique était sillonnée de bandes obscures transversales. En même temps, il se formait un dépôt jaunâtre sur la plaque positive. La production des bandes transversales n'est d'ailleurs pas particulière à la vapeur de phosphore. Dans une troisième Note, datée du 9 juillet, M. Grove a annoncé que des bandes se voyaient nettement dans un grand nombre de gaz et de vapeurs, dont il n'a malheureusement pas donné la liste.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	764,44	+ 5,2		763,12	+ 6,7		762,84	+ 7,8		760,83	+ 7,4		+ 7.8	+ 3,3	Brouillard...	S.
2	759,40	+ 5,9		758,10	+ 6,3		757,55	+ 6,8		756,12	+ 7,2		+ 7,4	+ 5,7	Couvert.............	S.
3	754,35	+ 6,2		754,47	+10,0		755.48	+10,1		758,07	+ 4,4		+10,1	+ 5,4	Couvert.............	O. S. O.
4	757,68	+ 8,8		756,14	+ 7,4		753,55	+10.1		752,62	+ 9,3		+10,3	+ 2,3	Nuageux	S.
5	753,16	+ 8,1		752,72	+ 9,2		752.48	+ 9,5		753.53	+ 7,4		+ 9,8	+ 7,2	Couvert....	S. O.
6	755,03	+ 7,6		753,96	+ 8,3		753.04	+ 9,5		752,81	+ 8,4		+ 9,4	+ 7,3	Couvert.............	S. S. E.
7	749,46	+ 8,3		746,89	+ 9,1		745,38	+ 9,8		745.01	+ 9,9		+ 9.9	+ 7,6	Couvert.	O. S. O. tr.-f.
8	745,80	+ 7,7		745,01	+ 8,7		745,93	+ 8.9		748,61	+ 5,4		+ 9,2	+ 7,5	Couvert.	O.
9	755,71	+ 5,6		754,82	+ 7,3		755,20	+ 7,2		756,11	+ 4,2		+ 7,7	+ 4,4	Couvert.............	O.
10	754,40	+ 7,1		753,34	+ 8,4		751,25	+ 9,2		748 60	+10,1		+10,1	+ 3,8	Couvert.............	O. S. O.
11	732.31	+10,1		754,91	+10,8		755,72	+11,2		756,91	+ 8.9		+10,6	+ 9,3	Très-nuageux	O. S. O.
12	750,97	+ 8,8		755,89	+11,2		755,24	+11.6		750.56	+10,6		+12,1	+ 7.9	Couvert............	S. S O.
13	746,67	+ 9,0		745,82	+ 9,0		743,36	+ 8.5		743.39	+ 7,0		+ 9,6	+ 8,2	Couvert	O.
14	752,49	+ 7,0		754,34	+ 8,6		755,44	+ 9.3		756,60	+ 5,7		+ 9,4	+ 6,4	Beau......	O.
15	751,10	+ 7,0		748,72	+ 7,7		748,03	+ 9,1		749,36	+ 5,0		+ 9,1	+ 4,4	Pluie........	S. S. O. fort
16	747,70	+ 6,2		745,71	+ 8,1		741,74	+ 9,0		737,23	+ 8,2		+ 8,6	+ 4,4	Couvert............ .	S.
17	734,80	+ 6,8		736,79	+ 7,6		739,27	+ 6,8		744,38	+ 5,5		+ 7,6	+ 6,0	Couvert.............	O. N. O.
18	750 43	+ 4,6		751,90	+ 6,1		753,27	+ 6,1		756.23	+ 4,6		+ 6,2	+ 4.5	Couvert...........	O. N. O.
19	761,38	+ 3,0		761,71	+ 7,0		761,03	+ 7,7		761,41	+ 3,8		+ 7,8	+ 1,6	Couvert.............	N.
20	756,15	+ 4.1		755,07	+ 6,5		754,77	+ 8,2		754,75	+ 6,6		+ 8,8	+ 2,3	Pluie...............	S. O.
21	744,58	+10,4		747,41	+ 9,4		747,13	+ 9,5		744,15	+ 7,4		+10,7	+ 6,1	Très-nuageux....	O. fort.
22	748,89	+ 2,9		749,09	+ 4,0		749,34	+ 4,4		750.58	+ 3.7		+ 6,4	+ 1,6	Nuageux............	N. O.
23	752,63	+ 4,9		753,33	+ 6,9		753,98	+ 6,4		756.98	+ 4,3		+ 7,9	+ 2,4	Nuageux............	N.
24	759,14	+ 5,4		758,82	+ 5,7		758,12	+ 5,8		758,04	+ 5,2		+ 5,3	+ 2,9	Couvert.............	N. N. O.
25	753,31	+ 4,0		751,56	+ 4,6		749 91	+ 4,5		748.29	+ 4,2		+ 3.6	0,0	Couvert....	N. E.
26	747,08	+ 3,2		746,62	+ 3,8		746,19	+ 4,4		747,71	+ 4,1		+ 4,6	+ 0,5	Nuageux............	N. E.
27	749,82	+ 3,9		749,13	+ 4,8		748,07	+ 5,4		748,67	+ 4,9		+ 8,1	+ 2,7	Nuageux	E. N. E.
28	743,82	+ 4,8		749,06	+ 5,3		749,58	+ 5,8		752,33	+ 5,5		+ 7,9	+ 3,4	Couvert.............	S. E.
29	753,19	+ 5,0		753,16	+ 5,8		752,50	+ 5 9		752,81	+ 5,6		+ 8,2	+ 3,1	Brouillard...........	S.
30	752,72	+ 5,6		752,60	+ 6,1		752,27	+ 6,3		754,01	+ 5,9		+ 8,2	+ 4,6	Couvert...........	O.
31	759,25	+ 5,8		760,19	+ 6,4		760,60	+ 6,6		762,08	+ 6,3		+ 7,7	+ 3,8	Couvert.............	N.
1	754.75	+ 6,5		753,92	+ 8,1		753,27	+ 6,9		753,23	+ 6.4		+ 9,2	+ 5,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,00	+ 6,5		751,09	+ 7,6		750,79	+ 6,7		751,08	+ 6,6		+ 9,0	+ 5,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8,05
3	751,76	+ 5,1		751,90	+ 5,7		751,52	+ 5,9		752,33	+ 5,2		+ 7,1	+ 2.8	... Moy. du 21 au 31	Terr. 6,88
	752,48	+ 6,0		752,29	+ 7,1		751,88	+ 6,5		752,21	+ 6.0		+ 8,4	+ 4,5	. .Moyenne du mois......	+ 6° 4

OBSERVATIONS RELATIVES AUX PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE L'HYDROGÈNE ;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Présentées à l'Académie des Sciences, dans la séance du 2 novembre 1852.

Dans la série de recherches sur les propriétes électro-chimiques de différents corps, que nous avons entreprises, M. Fremy et moi, nous avons observé que le gaz hydrogène peut réduire des dissolutions métalliques à la manière d'un métal oxydable qu'on plongerait dans ces dissolutions. Ainsi, en remplissant d'hydrogène des petites cloches faites avec des tubes fermés d'un très-petit diamètre, et disposant ces cloches sur des dissolutions de nitrate d'argent, de chlorure de platine, le gaz se trouve absorbé peu à peu, et le métal se réduit. D'autres dissolutions métalliques n'éprouvent aucune action appréciable : telles sont les dissolutions de cuivre et de plomb.

D'un autre côté, ayant observé, il y a plusieurs années (1), que l'hydrogène, en présence du platine, dans de certaines conditions, peut donner lieu à une production d'électricité, j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de faire connaître quelques-uns des effets qui se produisent en plaçant simultanément l'hydrogène en présence de quelques dissolutions métalliques et de platine, effets qui peuvent servir à interpréter le rôle de l'hydrogène dans les piles à gaz.

Il est nécessaire, avant d'indiquer les résultats obtenus, de rappeler, aussi succinctement que possible, de quelle manière on peut se rendre compte des effets produits dans les couples à gaz.

En 1838 (2), M. Matteucci communiqua à l'Académie

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXII, page 677.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome VII, page 741.

des Sciences les résultats d'expériences qui montrent que des lames de platine plongées préalablement, l'une dans l'oxygène, l'autre dans l'hydrogène, puis immergées dans l'eau acidulée, constituent un couple. Ces expériences, comme le dit M. Matteucci lui-même, étaient le complément de celles par lesquelles M. Becquerel avait expliqué les polarités secondaires. D'après les recherches faites à cette époque (1), il était donc évident que des particules gazeuses, adhérentes aux lames métalliques, exerçaient, par l'intermédiaire d'un liquide conducteur, la même action que des particules acides et alcalines adhérentes à ces lames, c'est-à-dire pouvaient constituer un couple voltaïque.

M. Matteucci montra plus tard, en outre, que des gaz autres que l'oxygène et l'hydrogène, pouvaient donner lieu à des effets analogues (2).

M. Grove (3) eut l'idée de réunir en pile des couples formés par des lames de platine plongées mi-partie dans de l'oxygène ou de l'hydrogène, mi-partie dans l'eau acidulée. Il obtint ainsi ce que l'on nomme *la pile à gaz*, dans laquelle il n'entre qu'un seul liquide, un seul métal et deux gaz.

M. Grove étudia dès lors le phénomène, en cherchant à évaluer la puissance de développement d'électricité dans cette pile.

Il résulte de ses recherches, et de celles de MM. de la Rive, Faraday, Schœnbein, et des différents physiciens qui se sont occupés de cette question, que la cause de la production d'électricité dépend de la combinaison lente des gaz dissous dans le liquide sous l'action des lames de platine. En effet, quand on décompose l'eau dans un voltamètre à l'aide d'une

---

(1) Becquerel, *Traité de l'Électricité et du Magnétisme*, tome V, 2e partie, pages 12 et suivantes (1840).

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVI, p. 846 (1843).

(3) *Philosophical Magazine*, 3e série, tome XIV, page 129 (janvier 1839), et même ouvrage, tome XXI, page 417 (décembre 1842).

batterie à gaz, à mesure que les volumes des gaz provenant de la décomposition de l'eau augmentent dans le voltamètre, les volumes de l'oxygène et de l'hydrogène de chaque couple à gaz diminuent dans la même proportion. Ce fait prouve que, dans chaque couple, il se forme de nouveau autant d'eau qu'il y en a de décomposée dans le voltamètre.

Le résultat suivant, que je citerai encore parmi ceux qui ont été observés, vient à l'appui de cette explication.

Lorsqu'une batterie à gaz reste pendant quelque temps sous une cloche privée d'oxygène, l'intensité du courant électrique devient nulle; le courant reprend sa force quand on introduit de nouveau de l'oxygène sous la cloche. Ainsi, du gaz hydrogène seul d'un côté, en contact avec une des électrodes et de l'eau acidulée, ne peut constituer un couple; mais, aussitôt que du gaz oxygène est introduit dans le liquide, il arrive en contact avec le platine entouré d'hydrogène, la combinaison des deux gaz a lieu par l'intermédiaire du métal, et quand le circuit est terminé par une seconde électrode et un fil métallique, le courant électrique se manifeste.

Il est donc probable, comme cela résulte de l'explication de M. de la Rive, que le développement de l'électricité provient de la combinaison de l'oxygène dissous dans le liquide, avec l'hydrogène adhérent au platine, et que l'oxygène adhérent à la seconde lame ne sert qu'à empêcher la polarisation qui serait produite par le transport sur cette lame de l'hydrogène provenant de la décomposition du liquide conducteur.

L'oxygène qui est dans le tube contenant la lame de platine positive, se dissout donc dans le liquide à mesure que celui qui était dissous précédemment se combine avec l'hydrogène. Ce qui a lieu avec l'oxygène et l'hydrogène se produit également avec d'autres gaz. Le platine, le charbon et les autres corps solides qu'on a employés à la place du platine, ne sont que les intermédiaires qui déterminent la com-

binaison des gaz, et permettent la circulation de l'électricité.

Les observations de M. Jacobi (1) viennent démontrer nettement cette combinaison des gaz dissous dans l'eau sous l'action des lames de platine. On sait que, lorsqu'on décompose l'eau dans un voltamètre, et que les gaz mixtes sont recueillis dans la même cloche, si les électrodes en platine plongent en partie dans le mélange de gaz, après que la décomposition a cessé, on voit peu à peu les gaz disparaître. M. Jacobi a trouvé que, dans les voltamètres, lorsque les lames décomposantes sont séparées des gaz mixtes, le volume du mélange diminue toujours peu à peu, même lorsqu'il y a 30 centimètres d'eau entre les gaz et les électrodes; ainsi la combinaison ne peut s'opérer que dans le liquide, à mesure que les gaz se dissolvent et viennent en contact des lames de platine.

MM. Matteucci (2) et Schoenbein (3), dans leurs recherches sur les couples à gaz, ont émis l'opinion que chaque gaz en contact avec le platine et l'eau agissent séparément pour produire un courant. M. Beetz (4), qui a cherché à déterminer le pouvoir électromoteur du platine recouvert de différents gaz, a attribué le nombre de 20,1 pour exprimer l'action du platine en contact avec l'hydrogène, celle de ce métal en contact avec l'oxygène étant évaluée à 3,8 : ainsi, d'après lui, l'oxygène contribue aussi, d'une manière directe, au développement de l'électricité, mais à un degré moindre que l'hydrogène.

Je viens d'indiquer comment on explique les effets produits dans les différentes circonstances, mais on peut ajouter que l'on n'a pas encore formé de couples avec le platine, un liquide et un seul gaz; on va voir, ci-après, qu'en variant

---

(1) *Bibliothèque de Genève*, nouvelle série, tome X, page 56 (1849).

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XVI, page 846.

(3) *Philosophical Magazine*, tome XXII, page 165 (1843).

(4) *Annales de Poggendorff* et *Bibliothèque universelle de Genève*, nouvelle série, tome XII, page 294.

la nature du liquide conducteur, on peut atteindre ce but, et l'on est conduit alors aux résultats nouveaux dont il va être question.

Action de l'hydrogène sur le chlorure d'or en présence du platine.

Un des premiers résultats auquel j'ai été conduit est le suivant : Si l'on place une petite éprouvette, AB, *fig.* 1, *Pl. III*, faite avec un tube de 2 à 3 millimètres de diamètre, plein de gaz hydrogène, sur un vase contenant une dissolution assez concentrée de chlorure d'or, au bout de quelques jours, la température n'ayant pas sensiblement varié, le niveau du chlorure d'or à l'intérieur du tube est peu différent de ce qu'il était précédemment; mais si l'on introduit un fil de platine au-dessous de l'éprouvette, de manière que ce fil se trouve en partie plongé dans le gaz hydrogène, et en partie plongé par son autre extrémité dans le chlorure d'or, alors on voit le gaz diminuer de volume à l'intérieur, et même, quelque temps après, disparaître complétement, lorsque le fil de platine monte jusqu'en haut du tube. Mais en même temps que le gaz hydrogène disparaît, de l'or métallique se précipite sur la portion du fil de platine qui plonge dans la dissolution métallique.

Pour rendre l'expérience plus concluante, on peut opérer à la fois sur différents tubes de même diamètre. Supposons que l'on place trois de ces tubes à côté l'un de l'autre; les deux premiers pleins d'hydrogène et le troisième plein d'air ; le premier et le troisième ayant chacun un fil de platine dans leur intérieur. On voit alors, au bout de trois à quatre jours, le volume du gaz diminuer sensiblement dans le tube n° 1 seul; de l'or métallique se dépose, comme plus haut, sur la partie inférieure du fil de platine renfermé dans ce tube. Mais, dans le tube n° 2, où l'hydrogène est seul sur le chlorure d'or, et sans la présence de platine, aucun effet n'a lieu, du moins pendant un certain temps, compara-

tivement à ce qui a lieu dans le tube n° 1. Dans le tube n° 3, où il n'y a pas de gaz hydrogène, mais du chlorure d'or et du platine, aucune absorption ne se manifeste, et aucun dépôt d'or ne s'opère sur le platine.

J'ai répété cette expérience en apportant tous les soins possibles à la préparation du chlorure d'or, et le rendant aussi neutre qu'on peut l'obtenir en traitant le protochlorure par l'eau, puis élevant la température.

Ce fait met bien en évidence que le gaz hydrogène peut réduire une dissolution de chlorure d'or en présence du platine; mais on peut objecter à cela : 1° que le fil de platine peut réagir sur le chlorure d'or, et donner lieu à la réduction de l'or à sa surface; 2° que l'air extérieur peut constituer un couple à gaz, avec l'hydrogène de l'éprouvette, le liquide et le platine.

On répond à la première objection en montrant, par l'expérience qui précède, qu'un fil de platine bien décapé, en l'absence de l'hydrogène, ne se recouvre pas d'or quand on le fait plonger pendant quelque temps dans une dissolution de chlorure de ce métal aussi neutre que possible; en outre, j'ai constaté que la dissolution ne renfermait pas de platine d'une manière appréciable, autant que le permettent, bien entendu, les procédés chimiques en usage. On écarte la seconde objection, en opérant dans des tubes exactement fermés, et soustraits à l'action de l'air extérieur, comme on va le voir ci-après.

Pour opérer ainsi, on a fait usage du procédé suivant : On fait passer un courant de gaz hydrogène ou du gaz sur lequel on veut opérer dans un tube CAB, effilé en A et en B, *fig.* 2, et ayant une petite pointe en E que l'on peut casser ou fondre à volonté. Quand on suppose que le gaz qui passe dans le tube est pur, on ferme l'extrémité B à la lampe, on casse E afin que la pression dans l'intérieur du tube soit la même que la pression atmosphérique; puis on fond à la lampe la partie A, et l'on enlève le tube AB qui se trouve

fermé et plein de gaz d'essai. En cassant ensuite une des pointes A ou B, sous une solution de chlorure d'or, on peut, en dilatant le gaz, faire entrer du chlorure d'or dans le tube, puis, en fermant de nouveau la pointe avec une lampe à alcool, avoir un tube plein de gaz, et renfermant une petite quantité de chlorure d'or. Si l'on a soin de placer dans le tube, avant le passage du gaz, un fil de platine, ce fil y reste enfermé après les différentes opérations que l'on a fait subir au tube pour le remplir de gaz et pour le fermer.

J'ai préparé, d'après cette méthode, des tubes de 3 à 4 millimètres de diamètre renfermant de l'hydrogène ou de l'air, les uns sans fils métalliques intérieurs, d'autres avec des fils de platine, d'autres enfin avec des fils d'or; dans tous on a fait pénétrer une dissolution de chlorure d'or, de manière à occuper un dixième de la longueur du tube. Après six semaines d'action, on a cassé une des extrémités de chaque tube sous une cuve à eau, afin de reconnaître la partie du gaz qui avait été absorbée; on a trouvé alors les résultats suivants :

SUBSTANCES renfermées dans les tubes.	DIMINUTION DE VOLUME du gaz intérieur.	OBSERVATIONS.
Hydrogène et chlorure d'or sans fil métallique......	Insensible.	"
Hydrogène, fil de platine et chlorure d'or...........	$^1/_8$ du volume.	La partie du fil plongée dans le chlorure d'or est recouverte d'or.
Hydrogène, fil d'or et chlorure d'or..............	A peine sensible.	"
Air, fil de platine et chlorure d'or..............	A peine appréciable.	Aucun dépôt sur le platine.

Il est évident, d'après cela, que, même en l'absence de l'air, le gaz hydrogène peut réduire une dissolution de chlorure d'or et être absorbée par elle, mais sous l'influence du platine seulement; l'or, dans les mêmes conditions, n'a pas donné d'effets appréciables pendant l'espace de six se-

maines. On doit ajouter ici, comme on l'a déjà dit plus haut, que l'analyse n'ayant accusé aucune trace de platine dans la dissolution, le fil de platine n'a cédé aucune partie de sa substance; il a seulement joué le rôle de conducteur, et a agi par une action propre. Il est probable que le platine détermine, entre le gaz hydrogène et le chlorure d'or, un effet du même genre qu'entre l'hydrogène et l'oxygène; mais, pour cela, il est nécessaire d'admettre, ou qu'une couche de gaz hydrogène enveloppe le fil de platine plongé dans la dissolution, ou bien que ce gaz se dissout dans le chlorure d'or, et qu'alors le platine détermine, par sa présence, la réaction entre l'hydrogène et le chlorure.

L'expérience suivante met en évidence l'action du platine avec une égale netteté : dans un tube AB, *fig.* 3, exactement fermé à la lampe, plein d'hydrogène en CA, et de chlorure d'or en CB, on a disposé préalablement deux fils de platine *ab*, *cd*. Le premier fil est en partie plongé dans l'hydrogène, et plonge de quelques millimètres dans le chlorure d'or; le second fil plonge entièrement dans le chlorure et ne touche pas au premier. Au bout d'un certain temps, la partie du fil *ab* qui plonge dans le liquide se couvre d'or métallique, tandis que le fil *cd* conserve sa surface parfaitement nette et brillante.

Les résultats précédents montrent l'influence que peuvent exercer les liquides conducteurs dans les couples à gaz. Il était intéressant de substituer au chlorure d'or d'autres liquides. Les différents essais que j'ai faits jusqu'ici n'ont conduit à aucun résultat satisfaisant. Les dissolutions de plusieurs sels d'argent et de platine étant réduites assez vivement par l'hydrogène seul, comme on l'a vu précédemment, j'ai dû alors les abandonner. Le sulfate de cuivre m'a semblé donner un indice d'action, mais tellement faible, que je ne l'aurais pas mentionné ici sans l'importance de la question.

Deux petites éprouvettes pleines d'hydrogène ont été placées sur une dissolution de sulfate de cuivre; dans l'une,

on a mis un fil de platine plongeant à moitié dans le gaz, et à moitié dans la petite portion du liquide engagé à la base de l'éprouvette; l'autre ne contenait aucun fil métallique. Au bout de deux mois, le niveau des liquides avait inégalement varié; celui du liquide dans l'éprouvette exempte de platine, était un peu plus élevé qu'au commencement de l'expérience, $\frac{1}{2}$ centimètre au plus; dans l'autre tube, le liquide s'était élevé de 1 centimètre; en outre, quelques taches noirâtres, probablement d'oxyde de cuivre, étaient adhérentes à la portion du fil de platine plongée dans la dissolution du sulfate de cuivre. Cet effet est-il dû à une action analogue à celle qui se manifeste sur le chlorure d'or, ou bien seulement à une action exercée par le platine sur l'hydrogène du tube, et sur l'oxygène de l'air qui se dissout peu à peu dans le liquide, ainsi que M. de la Rive (1) l'a observé avec l'eau acidulée? Cette dernière hypothèse me semble plus probable.

Je n'ai pas employé, comme liquide, des dissolutions gazeuses qui auraient pu donner lieu à une absorption d'hydrogène en présence du platine, car je serais rentré dans les conditions ordinaires où le platine agit sur deux gaz réunis pour les combiner. J'ai mis également de côté les liquides, tels que l'acide azotique, qui absorbent l'hydrogène à la température ordinaire. Le chlorure d'or dont j'ai fait usage est un composé bien défini et ne contient pas de gaz en excès; l'action qu'il manifeste montre donc bien qu'entre le gaz hydrogène et un corps solide ou liquide, en présence du platine, il peut se produire une action du même genre qu'entre les deux gaz oxygène et hydrogène.

Les recherches que je fais en ce moment, à l'aide de liquides de diverse nature, me montreront, sans doute, que quelques dissolutions jouissent des mêmes propriétés que la dissolution neutre du chlorure d'or.

---

(1) *Archives de l'Électricité*, tome III, pages 525 et suivantes.

Courant électrique développé.

Les résultats précédents m'ont conduit à former des couples en ne faisant usage que de platine, d'hydrogène et de chlorure d'or; voici leur disposition : AC, *fig.* 4, est un tube de verre de 10 à 15 millimètres de diamètre, effilé en A et en C; une petite tubulure H peut être fermée à la lampe ou bien ouverte à volonté, de sorte que la partie inférieure du tube BC étant pleine de liquide, on peut faire circuler un courant de gaz entre A et H, et, par conséquent, remplir la partie supérieure du tube de gaz hydrogène. Deux fils de platine DE, GF, sont soudés au tube et viennent dans l'intérieur, de façon à ce que leurs extrémités se trouvent éloignées de quelques millimètres. On a eu soin de verser du chlorure d'or en BC, afin que la partie inférieure du fil DE vienne y plonger, et cela avant de faire arriver le gaz hydrogène en BA, puis on soude à la lampe toutes les parties effilées du tube pour intercepter l'action de l'air extérieur.

Si alors on établit la communication entre les deux fils D et G, et les deux extrémités d'un galvanomètre, on voit aussitôt l'aiguille se dévier et indiquer que le fil DE, plongé en partie dans l'hydrogène, prend l'électricité négative, et le fil FG la positive.

En préparant ainsi une petite pile de quatre couples, et mesurant la déviation à l'aide d'un galvanomètre à fil très-long (de 25 000 tours), on a trouvé que cette déviation était de 17 à 18 degrés en moyenne, mais elle n'a pas été constante pendant plusieurs mois qu'a duré l'expérience; quelquefois elle augmentait et atteignait 25 degrés, puis le lendemain on retrouvait 18 à 20 degrés, mais le courant avait toujours lieu dans le même sens. Entre chaque observation on avait soin de laisser le circuit constamment fermé. A l'aide de ces quatre couples, on a pu avoir une indication de charge électrique avec un électroscope condensateur très-

sensible, tel que ceux que mon père emploie dans ses recherches.

On voit donc que dans ces conditions, le platine, l'hydrogène, et une dissolution de chlorure d'or, peuvent constituer une pile à gaz agissant d'une manière continue; le gaz hydrogène, bien entendu, est absorbé à mesure que l'action a lieu, et la pression diminue à l'intérieur des tubes.

On reconnaît, en outre, que de l'or métallique se dépose d'abord sur la partie inférieure du fil DE. Mais en laissant le circuit fermé dans la pile de quatre éléments, au bout de deux mois et demi j'ai trouvé un dépôt d'or métallique sur les fils FG; ce résultat est facile à expliquer, ces fils, dans chaque élément, se trouvant le pôle négatif d'un appareil décomposant.

Après avoir constaté ces résultats, j'ai voulu comparer ces effets avec ceux qui se produisent dans des couples disposés comme le précédent, mais dans lesquels il y aurait, comme liquide, de l'eau acidulée, ou une autre dissolution que du chlorure d'or. J'ai formé ainsi trois petites piles à gaz hydrogène seul :

La première, de quatre couples, avec fils de platine, et ayant pour liquide conducteur du chlorure d'or; la deuxième, de trois couples, avec fils de platine et eau acidulée; la troisième, de deux couples, avec fils de platine et dissolution concentrée de sulfate de cuivre.

Dans chaque appareil, le liquide avait été bouilli, afin d'être privé de gaz autant que possible, et les fils de platine étaient parfaitement décapés.

On a mesuré jour par jour les déviations données par chaque pile avec le grand galvanomètre indiqué plus haut, mais en laissant dans l'intervalle de chaque observation les circuits fermés.

On a eu de cette manière :

MOIS.		PILE à chlorure d'or et hydrogène. Le fil de platine plongé dans l'hydrogène est négatif.	PILE à eau acidulée et hydrogène. Le fil de platine plongé dans l'hydrogène est négatif.	PILE à sulfate de cuivre et hydrogène. Le fil de platine plongé dans l'hydrogène est négatif.
1832.		Déviation définitive du galvanomètre.	Déviation définitive du galvanomètre.	Déviation définitive du galvanomètre.
Juillet	18	30°,00	35°,0	2°,0
	19	16,75	2,5	1,7
	20	17,50	0,8	1,3
	21	24,80	0,8	1,2
	22	15,00	0,75	1,3
	24	"	"	1,0
	29	38,0	"	0,5
	31	35,0	"	0,5
Octobre	10	24,0	"	"

On voit que la pile à chlorure d'or et à hydrogène a toujours manifesté une action électrique, mais, comme on l'a dit précédemment, avec des variations d'intensité.

En employant l'eau acidulée, le premier jour on a un effet dû probablement à l'oxygène que le liquide renfermait encore; le lendemain, l'action a diminué; après dix jours, le galvanomètre si sensible dont je faisais usage, n'indiquait plus aucun effet. Le résultat était prévu, puisque, d'après ce que l'on a vu au commencement de cette Note, dans les piles à gaz, avec l'eau acidulée, l'intervention de l'oxygène est indispensable à la production du courant.

L'eau saturée de sulfate de cuivre a encore donné, après quinze jours d'action, une déviation; après trois mois, elle n'était plus appréciable.

Dans chaque circonstance, la déviation a été de même sens; le fil plongé en partie dans l'hydrogène a pris l'électricité négative.

D'après ce que l'on a vu précédemment, on peut, je crois, se rendre compte du développement d'électricité dans la

première pile de la manière suivante : Dans la pile à gaz, telle qu'elle était connue, le gaz oxygène est nécessaire, comme on vient de le rappeler; dans celle où le chlorure d'or remplace l'eau acidulée, il est probable que, quoiqu'il n'y ait pas de chlore en excès dans le liquide, l'hydrogène est introduit dans ce liquide, soit autour du fil, soit en dissolution, et que le chlorure d'or et l'hydrogène, en présence du platine, éprouvent une action analogue à celle qui a lieu entre l'oxygène et l'hydrogène; c'est-à-dire qu'il y a action chimique, formation d'acide chlorhydrique et dépôt métallique par le platine. La dissolution de chlorure d'or, en définitive, peut donc être considérée comme remplaçant l'eau qui a dissous de l'oxygène, dans la pile à gaz; seulement les éléments de pile formés à l'aide du chlorure d'or ont une intensité d'action plus faible que les éléments de pile à gaz, tels qu'on les dispose habituellement.

D'autres dissolutions pourront présenter les mêmes propriétés; mais les essais que j'ai tentés jusqu'à présent sur celles qui n'absorbent pas l'hydrogène dans les conditions ordinaires, ne m'ont pas donné de résultats bien satisfaisants.

Conclusions.

Les résultats renfermés dans cette Note conduisent aux conclusions suivantes :

1°. Un fil de platine, qui ne réduit pas une dissolution neutre de chlorure d'or, peut acquérir cette propriété lorsque la solution se trouve en contact avec le gaz hydrogène, et que le fil est plongé en partie dans le gaz et en partie dans la dissolution; l'or se précipite à l'état métallique sur la portion du fil de platine plongeant dans le liquide, et le gaz est absorbé à mesure que le dépôt s'opère.

2°. Cette action se manifeste également dans des tubes fermés et soustraits à l'action de l'air atmosphérique. Comme le liquide, après la réaction, ne renferme pas de platine en

dissolution, il en résulte que le métal ne subit aucune altération, qu'il ne sert que de conducteur et qu'il agit seulement par sa présence.

Ces recherches me paraissent démontrer que, dans cette circonstance, il se produit entre un liquide et un gaz (le chlorure d'or et l'hydrogène), en présence du platine, une action du même genre qu'entre l'oxygène et l'hydrogène sous l'influence de ce métal.

3°. Un fil ou une lame d'or, dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun effet appréciable.

4°. On peut former un couple voltaïque avec un seul liquide (la solution déjà citée), deux lames de platine, et un seul gaz (le gaz hydrogène), mais ce dernier étant en contact avec une des lames et avec le liquide.

En réunissant plusieurs couples, on a donc une pile à gaz composée d'un seul gaz, d'un métal et d'un liquide. Jusqu'ici on avait reconnu qu'avec le platine et l'eau acidulée, deux gaz, l'oxygène et l'hydrogène, étaient nécessaires pour obtenir ce résultat; seulement, les éléments de pile formés avec le chlorure d'or ont une intensité d'action plus faible que les autres.

5°. La dissolution de chlorure d'or, chimiquement pure, peut donc être considérée en définitive comme remplaçant l'eau acidulée et l'oxygène dans la pile à gaz.

On ne doit pas confondre les effets remarquables qui se manifestent dans cette circonstance, avec ceux auxquels donneraient lieu certaines dissolutions gazeuses ou des liquides (tels que l'acide azotique), absorbant l'hydrogène à la température ordinaire et sans l'intervention du platine; les détails dans lesquels je suis entré précédemment me dispensent d'insister à ce sujet.

Les essais tentés jusqu'ici en faisant usage d'autres dissolutions, ne m'ont pas donné d'effets suffisamment nets. J'aurai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats auxquels je serai conduit en continuant ces recherches.

SUR UN NOUVEAU SYSTÈME D'ÉLECTRO-AIMANTS;

PAR M. J. NICKLÈS.

Dans leurs belles recherches sur l'aimantation, MM. Lenz et Jacoby admettent que le magnétisme développé dans un électro-aimant ne dépend pas de la longueur des barreaux, mais que ce fluide est subordonné au nombre de tours de spire qui composent l'hélice (1).

Le précieux ouvrage *sur les Progrès de la Physique*, publié par le professeur Muller, de Fribourg, contient de nouveaux faits à l'appui de cette opinion. M. Muller tire de ses expériences les conclusions suivantes : « A égalité de conditions, la longueur des branches d'un électro-aimant est sans influence sur les poids portés (2). »

M. Dub est d'un avis différent; de récentes expériences lui ont appris qu'à égalité de conditions, l'attraction d'un électro-aimant grandit avec la longueur des barreaux (3).

Les recherches que j'ai exécutées sur ce point confirment à la fois les expériences de MM. Lenz et Jacoby, de M. Muller et de M. Dub; elles expliquent la contradiction qui existe dans les conclusions que ces physiciens tirent de leurs travaux, et n'infirment que la portée trop générale qu'ils ont donnée à ces conclusions.

La proposition de MM. Muller, Lenz et Jacoby est vraie tant qu'on reste dans les conditions dans lesquelles ces physiciens ont opéré; elle régit en effet les électro-aimants ordinaires disposés en fer à cheval : dans ce cas, la longueur des branches est sans influence sur les poids portés; mais cette proposition ne doit pas être étendue aux électro-aimants rectilignes, car la puissance attractive de ceux-ci

---

(1) *Poggendorff Annalen*, tome LX, page 464.

(2) *Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik*, 1850, page 531.

(3) *Poggendorff Annalen*, tome LXXX, page 49.

est notablement influencée par la longueur des barreaux.

J'avais entrepris ces expériences, plutôt pour l'acquit de ma conscience que pour vérifier l'influence que l'allongement d'un électro-aimant rectiligne peut exercer sur les poids portés; car il m'a toujours semblé que cette influence est évidente à priori, parce qu'en allongeant un barreau aimanté, on écarte les pôles de nom contraire qui le constituent, et l'on diminue d'autant les effets de neutralisation que ces pôles peuvent exercer entre eux.

Néanmoins, en présence de l'opinion contraire des autorités citées plus haut, je n'ai dû accorder de crédit à ce raisonnement qu'autant qu'il serait démontré par l'expérience. Aujourd'hui, le fait en question est mis hors de doute pour moi, et, sans relater ici toutes mes recherches, je puis le démontrer à l'aide d'un simple essai, facile à reproduire, et qui se prête parfaitement à une expérience de cours.

Je prends un barreau de fer, entouré d'une hélice de fils de cuivre, que je place dans le circuit galvanique; je choisis pour armature une pièce de fer, dont la masse et la longueur, variables suivant le courant, sont prises de manière à ce que cette armature puisse être attirée sans rester suspendue. A ce moment, je pose sur le pôle supérieur de l'électro-aimant un cylindre de fer, et immédiatement l'armature se suspend à l'aimant, y adhère plus ou moins énergiquement, pour retomber dès qu'on retire le cylindre qui est placé sur l'autre pôle.

Cette expérience a été variée de bien des manières, et toujours elle a conduit au résultat énoncé ci-dessus. On comprend, en effet, qu'en superposant un cylindre au barreau aimanté, on allonge celui-ci d'une quantité correspondante, et l'on éloigne le pôle contraire dont on atténue l'action perturbatrice.

J'ai fait sur ce point une série de déterminations à diverses intensités et avec un certain nombre de cylindres

de même section et de longueurs progressivement croissantes ; le n° 1 avait $0^m,050$ de longueur ; le n° 2 en avait $0^m,100$; le n° 3, $0^m,150$, etc. L'hélice se composait de 94 mètres de fil de 1 millimètre de section, formant 754 tours de spire ; le cylindre placé dans la bobine était le n° 3. L'armature était un bout de cylindre, du poids de 74 grammes ; sa surface de contact avait été rendue convexe.

TANG 7° 15′			TANG 11° 20′		
Superposé.	Porte d'emblée.	Tombe avec	Superposé.	Porte d'emblée.	Tombe avec
	gr	gr		gr	gr
0	1700	1750	0	980	1000
N° 1	1900	2000	1	1100	1150
2	2000	2150	2	1210	1250
3	2150	2240	3	1260	1300
....	....	...	...	.....	....

L'influence de l'allongement du barreau aimanté sur l'attraction magnétique est donc manifeste ; néanmoins cette influence a une limite à partir de laquelle l'attraction diminue à mesure que la longueur augmente. Je justifierai cette assertion dans un prochain Mémoire, dans lequel je ferai voir, en outre, que la proposition de M. Dub s'étend aux électro-aimants en fer-à-cheval, du moment que, se plaçant dans les conditions d'un électro-aimant rectiligne, on ne considère qu'un seul pôle de ces aimants.

En faisant agir l'armature à la fois sur les deux pôles, on rentre dans les conditions expérimentales de M. Muller, etc., et on observe que l'allongement des branches de l'électro-aimant est sans influence sur l'attraction fournie.

L'essai en a été fait avec deux fers à cheval de même section ($0^m,001$) et de longueur différente ; l'un d'eux avait $0^m,400$ de développement total (b), l'autre en avait $0^m,800$ (b'). Les hélices se composent, chacune, de 665 tours de spire d'un fil de cuivre de 1 millimètre d'é-

paisseur; les diverses intensités ont été obtenues à l'aide d'un rhéostat.

POIDS PORTÉS.	TANG 4° 20'.	TANG 7° 40'.	TANG 12° 20'.
	gr	gr	gr
b	5100	7500	10500
	5200	7600	10780
	5100		11000
b'....	5000	7389	11000
	5200	7610	10590
	5100	7500	

Ainsi se vérifie la proposition de MM. Lenz, Jacoby, etc.; il faut ajouter que cette proposition n'est vraie qu'autant qu'elle concerne les fers à cheval ordinaires, c'est-à-dire munis de deux hélices en sens contraire; si, au contraire, les deux hélices sont de même sens, la proposition de M. Dub reprend ses droits; il en est encore de même si le fer à cheval n'est muni que d'une hélice.

Les poids portés dans ce dernier cas par le pôle principal sont fort inférieurs aux poids équilibrés, à la fois, par les deux pôles contraires, et la différence que l'on remarque dans les surfaces en contact ne suffit pas pour justifier la différence observée entre les attractions fournies. C'est que, sous l'influence du pôle principal, l'armature devient elle-même un aimant; le fluide de nom contraire à celui du pôle en activité est attiré par lui, l'autre fluide est repoussé et vient appeler à lui le fluide de la branche libre: on utilise ainsi les deux fluides de l'armature et ceux de l'aimant; de sorte que, sans rien changer au courant ou à la bobine, on peut augmenter la somme d'attraction d'un électro-aimant à hélice unique, en faisant intervenir, concurremment, les deux pôles sur l'armature.

Cette propriété n'est pas d'une généralité absolue; elle souffre une exception quand les branches de l'aimant sont

très-longues ; mais dans les cas les plus fréquents, on n'a pas à tenir compte de cette influence.

Supposons maintenant que l'on pratique, dans le sens de l'axe d'un aimant rectiligne, une entaille suffisamment profonde, et qu'on rabatte, de chaque côté du pôle et parallèlement à lui, l'une des fractions de branche ainsi obtenues ; on a un électro-aimant, *fig.* 1, *Pl. III*, double du précédent fer à cheval, dont un seul pôle, celui du milieu, *m*, est entouré de fil conducteur : les deux branches extérieures sont à nu ; mais, quand on les fait porter concurremment sur une armature, on observe un effet attractif pour le moins aussi considérable que si le fil employé avait été réparti sur deux branches.

Je prends donc trois plaques de fer soudées perpendiculairement sur une quatrième plaque, et je place le fil exclusivement sur la plaque centrale, conformément à ce qui vient d'être dit.

Voici les dimensions de cet électro-aimant :

	m
Hauteur *ac*...........	0,08
Longueur *ab*..........	0,10
Épaisseur de *n*........	0,011
Épaisseur de *m*........	0,023
Longueur de *m*........	0,067
Longueur de *n*........	0,098

Il est clair qu'en rapportant des plaques de fer sur les deux côtés libres, et en fixant sur la surface polaire une lame d'acier, de manière à fermer le tout, le fil de cuivre se trouve protégé aussi complétement que possible contre toute espèce d'accident ; l'appareil peut être exposé à toute sorte de dangers sans crainte de se détériorer ; il peut, en cet état, servir comme frein sur les chemins de fer.

Quand on examine isolément les pôles de cet aimant, on reconnaît que le pôle central a seul de la force attractive ; les deux autres branches ne possèdent que peu de puissance, et le fluide qui les anime est évidemment de nom contraire

à celui du pôle central : mais, en plaçant une armature sur ce dernier, on remarque sans peine que les deux branches extérieures sont devenues plus puissantes, conformément au fait constaté plus haut avec les électro-aimants rectilignes, et qu'on peut également reconnaître sur les fers à cheval.

Par ses propriétés, cet électro-aimant rappelle les aimants à *points conséquents;* je l'appelle *trifurqué* à cause de sa forme, de même qu'on pourrait appeler *bifurqués* les électro-aimants à deux branches.

Le tableau suivant donnera une idée de l'attraction relative fournie par les pôles de cet électro-aimant, suivant qu'on fait agir un, deux ou les trois pôles sur l'armature. Cette dernière offrait sensiblement les dimensions de la branche centrale *m*; elle pesait 1030 grammes; par sa forme rectangulaire, elle se prêtait facilement à ces divers essais: ainsi on la faisait toucher par le petit côté ou par le côté allongé, dans le sens axial ou dans le sens équatorial, suivant qu'on voulait opérer sur un, sur deux ou sur les trois pôles; enfin, en l'appliquant par sa grande surface, on pouvait presque entièrement intercepter le rayonnement magnétique, et on obtenait ainsi les poids portés, consignés dans la quatrième colonne.

Le courant total de la pile était de tang 56° 25'; la réduction observée quand l'hélice se trouvait dans le circuit, tang 49° 55'.

COURANT.	POLE central.	DEUX pôles.	TROIS POLES. Armature présentée par la tranche.	Armature présentée par la grande surface.
tang 49°55'..........	kil 3	kil 80	kil 130	kil 180
tang 46.10..........	2	68	120	142
tang 14.45..........	"	6	15	"
tang 11.30..........	"	3	4	"

Avec une armature de forme différente, ces rapports ont changé; ainsi une règle en fer, longue de $0^m,38$, large de $0^m,02$ et épaisse de $0^m,004$, a fourni le rapport $= \frac{1}{3}$ entre le pôle central et les trois surfaces polaires réunies.

Avec cet aimant on peut réaliser un mouvement rectiligne que j'ai également obtenu, quoiqu'à un degré moindre, avec les électro-aimants ordinaires. En plaçant un cylindre de fer à la naissance des branches latérales, perpendiculairement à leur direction, ce cylindre roule avec une grande force vers le centre de l'aimant et y retourne toutes les fois qu'on l'a remis dans sa position initiale. Ce mouvement de va-et-vient, dont on peut augmenter l'amplitude, a lieu quelle que soit la position de l'aimant ou l'inclinaison de ses pôles.

Ce mouvement me paraît digne d'attention, car il permettra de faire des machines électromagnétiques dans lesquelles les aimants agissent au contact sans produire de choc, et l'on sait que l'un des principaux obstacles qui s'opposent à la confection de machines dans lesquelles les aimants agissent au contact, c'est la forte secousse que ces derniers éprouvent en se touchant, secousses qui détériorent promptement la machine.

RECHERCHES SUR LES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LES ACTIONS CHIMIQUES ET MOLÉCULAIRES ;

PAR MM. P.-A. FAVRE ET J.-T. SILBERMANN.

TROISIÈME PARTIE. (Fin.) (1)

DEUXIÈME SECTION.

COMBINAISONS PAR VOIE HUMIDE, OPÉRÉES DANS LE CALORIMÈTRE A MERCURE.

Hydratation de l'acide sulfurique SO^3, HO (2).

Afin de parcourir une étendue suffisante sur notre échelle thermométrique, nous avions soin de ne pas prendre un poids trop faible des corps qui devaient réagir. Nous placions de préférence, dans l'éprouvette d'essai, celui des deux liquides dont le poids était le plus élevé; nous pesions la quantité soit d'eau, soit d'acide sulfurique, à l'aide de petites pipettes en verre, tome XXXVI, *Pl. I, fig.* 19, de diverses capacités, et étranglées en *a*, où se trouve un repère d'affleurement. Cette quantité représentait le poids du liquide qui pouvait s'écouler, en appliquant la partie effilée contre la paroi de l'éprouvette E, *fig.* 17.

Nous versions d'avance, dans l'éprouvette, des poids d'eau ou d'acide sulfurique variables et proportionnels au

---

(1) *Voyez* les deux premières parties t. XXXIV, page 357, et t. XXXVI, page 5, et le commencement de la troisième partie tome XXXVI, page 33. (Description du calorimètre.)

(2) L'étude des quantités de chaleur dégagées par la combinaison de l'eau avec les acides ou par la combinaison des bases avec les acides, etc., a occupé dans ces dernières années plusieurs chimistes, notamment M. Hess, M. Graham et M. Andrews. En terminant l'exposé de nos propres résultats, nous essayerons de présenter quelques remarques succinctes pour établir les points de ressemblance ou de dissemblance qui pourraient exister entre nos recherches et celles qui ont été faites à l'étranger.

contenu de l'une des pipettes, d'après les équivalents que nous voulions faire réagir.

Ainsi, pour connaître la quantité de chaleur dégagée par l'addition de 1 équivalent d'eau à 1 équivalent d'acide sulfurique, nous prenions une de nos pipettes jaugées et laissant écouler $1^{gr},521$ d'acide, puis nous calculions le poids équivalent d'eau à mélanger. La quantité d'eau $0^{gr},279$, exactement pesée dans l'éprouvette, était introduite dans la moufle quand le mercure était parfaitement stationnaire; nous remplissions ensuite notre pipette jusqu'au repère, nous appliquions sa pointe sur la paroi de l'éprouvette, et laissions couler les $1^{gr},521$ d'acide sulfurique; nous avions ainsi des équivalents égaux d'eau et d'acide sulfurique; un agitateur à palettes en verre et très-léger *a*, *fig.* 17, faisant partie de la tare, nous permettait de mélanger parfaitement les liquides; au bout de deux ou trois minutes, l'opération était terminée.

Les corps à mélanger étaient, autant que possible, à la même température que le calorimètre à mercure. En général, le plus volumineux était placé dans l'éprouvette d'essai, qui elle-même était mise en place dans la moufle, et lorsque la colonne mercurielle dans le tube thermométrique était stationnaire, ou lorsque sa marche était constatée, on mêlait le deuxième corps au premier.

Au bout de quelques minutes, l'opération était terminée, ce qu'indiquait l'état stationnaire du calorimètre; le nombre de millimètres parcourus par le sommet de la colonne de mercure divisé par $0^{mm},3$, donnait le nombre d'unités de chaleur dégagées pendant la combinaison. Divisant le produit ainsi obtenu par le poids de la matière, on avait la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme.

Résultats de l'hydratation de l'acide sulfurique monohydraté.

EAU EN ÉQUIVALENTS.	UNITÉS de chaleur.	MOYENNE.	DIFFÉRENCE.
1 gramme de SO^3, HO mêlé à l'eau dégage:			
Avec le premier 1/8 d'équivalent d'eau.	9,4	9,1	0,6
» second 1/8 *id*.	8,8		
» premier 1/4 *id*.	18,7	18,8	
» premier 1/4 *id*.	18,9		1,6
» second 1/4 *id*.	17,0	17,2	
» second 1/4 *id*.	17,3		
» premier 1/2 *id*.	36,5		
» premier 1/2 *id*.	36,5	36,7	
» premier 1/2 *id*.	37,1		8,4
» second 1/2 *id*.	28,0	28,3	
» second 1/2 *id*.	28,7		
Avec 1 équivalent d'eau	64,7		
» 1 *id*.	63,8	64,7	
» 1 *id*.	65,6		29,9
» 2 *id*.	94,2		
» 2 *id*.	94,8	94,6	
» 2 *id*.	94,9		17,3
» 3 *id*.	112,2	111,9	
» 3 *id*.	111,6		
» 4 *id*.	122,3		10,3
» 4 *id*.	122,1	122,2	
» 5 *id*.	130,6		8,5
» 5 *id*.	130,9	130,7	
» 6 *id*.	136,8		5,5
» 6 *id*.	135,6	136,2	
» 7 *id*.	141,0		5,6
» 7 *id*.	142,6	141,8	3,3
» 8 *id*.	144,6	145,1	
» 8 *id*.	145,7		
» 9 *id*.	148,4	148,5	3,4
» 9 *id*.	148,7		0,0
» 10 *id*.	148,3		
» 10 *id*.	148,5	148,4	
» 20 *id*.	148,7		
» 20 *id*.	148,6	148,6	0,0

Résultats de l'hydratation de l'acide sulfurique bihydraté.

EAU EN ÉQUIVALENTS.	UNITÉS de chaleur.	MOYENNE.	DIFFERENCE
1 gramme de SO^3, 2 HO mêlé à l'eau dégage :			
Avec le premier $^1/_4$ d'équival. d'eau...	9,2	....	1,4
» second $^1/_4$ *id*........	7,8		
Somme............	17,0	17,2	4,9
Avec le premier $^1/_2$ d'équival. d'eau...	17,2		
» premier $^1/_2$ *id*...........	17,4		
» second $^1/_2$ *id*...........	12,6	12,3	
» second $^1/_2$ *id*...........	12,1		
Donc pour 1 équivalent...............		29,6	

Résultats de l'hydratation de l'acide sulfurique trihydraté.

1 gramme de SO^3, 3HO mêlé à l'eau dégage :			
Avec le premier $^1/_2$ d'équival. d'eau...	9,4	9,5	1,9
» premier $^1/_2$ *id*...........	9,7		
» second $^1/_2$ *id*...........	7,6	7,6	
» second $^1/_2$ *id*...........	7,5		
Donc pour 1 équivalent.........		17,1	

En opérant sur des fractions d'équivalent d'eau, nous nous sommes proposé de rechercher si 1 équivalent d'eau pouvait se combiner avec 1, 2, 3, 4, etc., équivalents d'acide sulfurique, de la même façon que 1 équivalent d'eau se combine à 2 équivalents d'acide sulfurique anhydre; les résultats que nous avons obtenus ont justifié ces prévisions.

Nous donnons la courbe d'hydratation, *Pl. III, fig.* 34.

Chaleurs dégagées par la dissolution des gaz acides dans l'eau.

Nous décrirons ici la disposition qui nous a servi pour l'acide chlorhydrique gazeux dans sa réaction sur l'eau ; les mêmes détails s'appliquent au procédé employé pour la réaction de quelques autres gaz sur l'eau.

Dans cette expérience, comme dans les autres où nous faisions réagir les acides gazeux sur l'eau, nous n'avons pas visé à former des composés définis, comme dans le cas de la réaction de l'acide sulfurique sur l'eau; nous n'avions pour but que de rechercher des éléments qui nous étaient nécessaires pour calculer les effets calorifiques provenant de réactions chimiques opérées au sein de l'eau. Nous avons opéré de façon à ce que l'eau fût en grand excès par rapport à l'acide, circonstance que nous avons d'ailleurs toujours cherché à réaliser, en opérant par voie humide, à l'égard des corps mis en présence et des produits de la réaction.

Dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau.

Ce gaz est reçu dans un gazomètre à mercure, t. XXXVI, *Pl. I, fig.* 18, qui se compose d'une cloche tubulée de 250 centimètres cubes de capacité; la tubulure reçoit un bouchon luté, qui laisse passer deux tubes courbés en verre, l'un pour amener le gaz, l'autre pour l'envoyer au calorimètre ; chacun de ces tubes est muni d'un robinet. La cloche plonge dans le mercure contenu dans un vase à fond plat, assez profond pour que cette cloche puisse plonger en totalité.

Pour régler les mouvements de la cloche, le vase est posé sur une planchette à laquelle est adapté un montant porteur d'un bras en potence ; un tube plein, mastiqué verticalement dans le bouchon de la tubulure, passe dans un trou pratiqué dans la potence, et permet d'enfoncer ou de soulever verticalement la cloche.

Pour n'employer qu'une quantité de mercure peu considérable, nous plaçions à l'intérieur de la grande cloche une autre cloche plus petite, fermée par le haut et mastiquée par sa base contre le fond du vase.

Nous avions disposé deux gazomètres semblables. En les joignant par un tube de caoutchouc muni d'un robinet, ils pouvaient faire l'office d'un gazomètre d'une capacité double, ou de deux gazomètres indépendants.

Le gaz partant du calorimètre était reçu dans l'eau que contenait l'éprouvette, *fig.* 20, après avoir franchi l'extrémité effilée du tube *t*; ce tube était maintenu en place par un bouchon V, qui laissait passer un tube étroit, par lequel pouvaient s'échapper les gaz qui n'étaient pas absorbés par les liquides. Le sifflement des gaz, à l'extrémité effilée du tube abducteur, réglait la pression que l'on devait exercer sur le gazomètre.

Lorsque le gazomètre était à peu près vide, et que le sifflement du gaz diminuait, nous ouvrions le robinet du tube par lequel les gaz arrivaient au gazomètre; nous terminions ainsi l'opération, en évitant l'ascension de l'eau dans le tube abducteur, accident qui se produirait inévitablement si l'on se bornait à fermer le robinet du tube par lequel les gaz s'échappent du gazomètre.

Nous connaissions la quantité de gaz qui avait réagi, par l'augmentation de poids de l'éprouvette.

Nous avons trouvé que 1 gramme d'acide chlorhydrique gazeux dégage, en se dissolvant dans l'eau :

	446,7	
	447,2	
	454,9	
Moyenne.....	449,6	unités de chaleur.

Action des acides bromhydrique et iodhydrique gazeux sur l'eau.

Ces gaz, à leur sortie des appareils producteurs, circulaient dans un serpentin réfrigérant en verre, et arrivaient

directement dans l'eau que contenait l'éprouvette. Pour éviter, soit l'absorption de l'eau à la suite d'un dégagement trop lent, soit une trop grande pression produite par un dégagement trop rapide et le débit insuffisant du tube d'admission, ce tube, ouvert largement, ne plongeait pas dans l'eau.

Nous aurions pu renfermer l'acide bromhydrique dans notre gazomètre, et opérer comme avec l'acide chlorhydrique; mais l'expérience n'est pas possible avec l'acide iodhydrique, que le mercure décompose.

On trouve que 1 gramme d'acide bromhydrique dégage, en se dissolvant :

	232,4	
	233,8	
	240,6	
Moyenne.....	235,6	unités de chaleur.

et que 1 gramme d'acide iodhydrique dégage, en se dissolvant :

	145,2	
	149,4	
	148,5	
Moyenne.....	147,7	unités de chaleur.

Dissolution de l'acide sulfureux.

L'expérience a été faite comme pour l'acide chlorhydrique. On a trouvé que 1 gramme d'acide sulfureux dégage, en se dissolvant :

	119,9	
	122,4	
	118,9	
Moyenne.....	120,4	unités de chaleur.

Dissolution de l'ammoniaque dans l'eau.

Le mode d'expérimenter pour obtenir la chaleur de dissolution de l'ammoniaque, est le même que celui qui a été employé pour l'acide chlorhydrique. Nous avons trouvé

que 1 gramme d'ammoniaque dégage, en se dissolvant :

	516,3	
	515,1	
	512,6	
Moyenne.....	514,3	unités de chaleur (1).

Dissolution par l'eau des composés salins.

Parmi les sels très-nombreux que nous aurions pu employer, nous en avons choisi un nombre assez limité. Le choix que nous avons fait ne se trouverait pas suffisamment justifié, si nous nous étions proposé d'étudier, pour eux-mêmes, les effets calorifiques dus à la dissolution des sels; mais nous avons été guidés, dans notre choix, par l'utilité des nombres à obtenir comme éléments de déterminations d'un autre ordre.

Pour les expériences, nous prenions des cristaux bien transparents du sel parfaitement pur, que nous faisions dissoudre dans une quantité d'eau suffisante. L'opération ne durait que quatre minutes au plus, en opérant de la manière suivante :

Nous pesions l'éprouvette contenant la quantité d'eau nécessaire, et nous la mettions en place.

Nous pulvérisions le sel, nous l'introduisions dans l'éprouvette, et nous faisions mouvoir l'agitateur; enfin, nous pesions de nouveau l'éprouvette, et l'augmentation de poids nous donnait la quantité de sel employé.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons fait précéder du signe + les nombres qui s'appliquent aux sels qui se dissolvent avec dégagement de chaleur.

(1) En général, dans cette partie de notre travail, les nombres que nous donnons représentent la moyenne de trois expériences au moins, toutes bien concordantes. Lorsqu'une expérience était discordante, et surtout lorsque nous ne pouvions pas reconnaître si cette discordance n'était qu'accidentelle, nous faisions un bien plus grand nombre de déterminations, afin d'être bien persuadés que le résultat discordant devait être rejeté.

Moyennes des quantités de chaleur absorbées ou dégagées par 1 gramme des sels suivants par l'effet de leur dissolution dans l'eau en excès.

OXYDES OU LEURS MÉTAUX	SULFATES.	AZOTATES.	CHLORURES.	BROMURES.	IODURES.	PHOSPHATES.	PYROPHOSPHATES.	OXALATES.	TARTRATES.	ACÉTATES.	CARBONATES.	SULFURES.
De potasse	35,3	70,5	51,9	37,8	29,2	"	"	39,7	17,3	"	"	anhydre. +96,9
De soude	49,1	45,5	8,9	"	"	52,3	21,9	"	25,2	28,1	52,7	"
D'ammoniaque	11,1	65,9	65,1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De chaux	24,7	27,1	15,5	"	"	"	"	"	"	3,5	"	"
De baryte	64,4	"	16,9	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De strontiane		41,2	24,9	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De zinc	14,8	"	anhydre. +92,2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De fer (protoxyde)	12,1	"	anhydre. +58,3	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De plomb	"	14,9	"	"	"	"	"	"	"	14,8	"	"
D'argent	"	31,1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
D'uranyle	+10,7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De cuivre	"	"	bichlorure anhydre. +73,7	"	"	"	"	"	"	"	"	"
D'eau	"	"	"	"	"	"	"	67,0	19,8	"	"	"
De potasse et d'eau	25,6	"	"	"	"	"	"	62,1	"	19,3	51,5	"
De potasse et de soude	"	"	"	"	"	"	"	"	40,9	"	"	"
De potasse et d'alumine	23,1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
De pot. et de protoxyde de fer	21,5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
D'ammoniaque et d'alumine	19,0	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Nous ferons suivre ce tableau de quelques remarques.

On trouve, en effet, dans ces colonnes, des nombres relatifs à la solubilité de sels qui, en réalité, sont ou complétement insolubles ou très-peu solubles dans l'eau. Cette fiction repose sur des considérations qui seront exposées plus tard. Nous verrons, en effet, que la plupart des acides minéraux dégagent la même quantité de chaleur en se combinant avec la même base soluble ou insoluble, *à la condition de former un sel soluble*.

Lorsqu'en combinant une base et un acide en présence de l'eau, il se forme un composé insoluble, et qu'on obtient un résultat différent de ce qu'il est pour un autre acide agissant sur la même base, mais formant un sel soluble, on est, le plus souvent, autorisé à attribuer la différence à l'insolubilité du produit; cette différence représenterait la solubilité fictive du sel formé. Qu'on nous pardonne, pour le moment, d'avoir introduit cet élément dans notre tableau. Lorsque nous parlerons des échanges de chaleur qui s'opèrent entre des masses chimiques équivalentes, nous montrerons comment ces nombres interviennent dans la discussion.

Formation des composés salins. — Sels neutres.

Préparation des bases. Potasse. — Nous préparions une dissolution de potasse parfaitement pure, exempte de sulfates, de chlorures, de carbonates, ainsi que de soude caustique. Cette dissolution était introduite dans un flacon à col étroit, qui pouvait cependant livrer passage à une pipette pareille à celle que nous avons décrite précédemment, et dont la capacité était de 2 centimètres cubes environ; cette pipette, jusqu'à l'affleurement du repère, contenait un poids constant de dissolution, renfermant un poids de potasse anhydre, que nous avons évalué très-exactement de la manière suivante.

Nous avons fait plusieurs essais alcalimétriques, en employant dans chaque essai cinq fois la contenance de la pi-

pette; notre burette d'essai était divisée en dixièmes de centimètre cube, et donnait ce dixième à la goutte; notre acide normal avait été préparé avec grand soin, puis vérifié avec du carbonate de soude parfaitement pur, ou bien par la pesée du sulfate de baryte qu'il précipitait. L'erreur très-légère de l'essai alcalimétrique était divisée par 5, puisque nous n'avons employé dans nos expériences que le contenu d'une seule pipette. Le passage du bleu au rouge pelure d'ognon était brusque, nous pouvions à peine apercevoir la teinte vineuse. Deux dissolutions qui nous ont servi donnaient, la première $0^{gr},316$, la seconde, $0^{gr},384$ de potasse anhydre par pipette.

Lorsque la pipette ne servait pas, elle était fermée, à sa partie supérieure, par un bouchon qui ne permettait pas à l'air d'agir sur le liquide qui mouillait ses parois à l'intérieur. Le tube de la pipette traversait un bouchon fixé dans le goulot d'un flacon contenant de la potasse. La pipette se trouvait donc soustraite à l'action de l'acide carbonique de l'air.

Soude et ammoniaque. — Leurs dissolutions ont été titrées de la même manière que ci-dessus.

Baryte, strontiane et chaux. — Ces trois bases, parfaitement pures et anhydres, étaient pesées dans l'éprouvette d'essai et traitées par une quantité d'eau suffisante pour dissoudre les deux premières bases et pour hydrater la troisième. Au moyen d'une lampe à alcool, nous facilitions ces réactions. L'éprouvette refroidie était introduite dans la moufle du calorimètre.

Bases insolubles. — Les nombres relatifs à la potasse se combinant aux acides, étant parfaitement établis, nous avions dans l'emploi de cette base un point de départ très-sûr pour étudier les bases insolubles.

Nous prenions un sel très-pur de chacune des diverses bases. Nous avions soin de prendre le sel à précipiter en léger excès par rapport à la potasse employée. Le sel dissous

était introduit dans l'éprouvette contenant son agitateur, et porté dans la moufle; au moment convenable, on versait la potasse mesurée dans la pipette.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de la réaction de la potasse sur le sulfate de cuivre; si la chaleur dégagée est nulle, c'est que la potasse, en se combinant à l'acide sulfurique du sel, dégage une quantité de chaleur égale à celle que dégage l'oxyde de cuivre en se combinant au même acide; s'il en est autrement, le résultat trouvé, qu'il soit positif ou négatif, représente une différence dont l'interprétation est nettement indiquée (1).

L'oxyde précipité dont le poids est connu, puisqu'il correspond au poids également connu de potasse réelle employée, est repris ensuite successivement par divers acides. Ces dernières opérations donnent directement les effets calorifiques des diverses combinaisons produites.

Ces deux méthodes, l'une par différence, l'autre directe, sont employées en même temps et se contrôlent mutuellement.

Lorsque la potasse ne peut être employée, comme dans le cas des sels d'alumine par exemple, on la remplace par l'ammoniaque.

Dans le cours de ces recherches, nous signalerons des cas spéciaux qui nécessitent des précautions particulières.

Les bases que nous combinions aux acides sont ou anhydres et insolubles, comme l'oxyde d'argent; ou hydratées et insolubles ou presque insolubles, comme la chaux ou l'oxyde de fer; ou bien encore hydratées et solubles, comme la potasse, etc.

---

(1) La formation possible de sous-sels dans ces réactions n'a pu apporter qu'une très-faible erreur; nous avions soin, en effet, de n'employer qu'un très-léger excès du sel dont la base devait être précipitée par la potasse; c'est ce qui nous a fait continuer dans cette voie, au lieu d'employer une quantité constante du sel à précipiter, en présence de la potasse employée en excès, ce qui eût été plus rigoureux.

Préparation des acides.—Nos premières expériences ont été faites en employant les acides titrés, de manière à neutraliser exactement la quantité de base employée. Nous nous sommes bientôt aperçus que l'emploi de liqueurs normales n'était pas nécessaire : en effet, *lorsque les réactions s'opèrent au sein d'une quantité d'eau suffisante* (1), il n'y a pas d'action calorifique additionnelle due à la formation d'un sel acide.

Voici le tableau de nos expériences. Chaque nombre est la moyenne de trois expériences au moins. Nous avons marqué d'un astérisque les nombres qui représentent la moyenne des expériences faites par précipitation de la base insoluble : les autres nombres s'appliquent à l'effet calorifique déduit de l'action d'un acide donné sur 1 gramme de la base en dissolution ou préalablement précipitée.

---

(1) Il suffit que la quantité d'eau soit telle, que tout demeure dissous : de plus, il faut que la dissolution, tant de l'acide que de la base, soit assez étendue pour être miscible à l'eau sans dégagement de chaleur appréciable.

	Un gramme oxyde de :	Acides employés en dissolution.														Acides employés à l'état gazeux.		
		Sulfurique.	Azotique.	Chlorhydrique.	Bromhydrique.	Iodhydrique.	Phosphorique monohydraté.	Phosphorique bihydraté.	Phosphorique trihydraté.	Formique.	Acétique.	Valérique.	Citrique.	Oxalique.	Tartrique.	Carbonique.	Sulfureux.	Sulfhydrique.
Monoxydes.	Potassium	342,2	329,7	333,1	329,9	333,8	344,3	360,2	378,4	"	297,3	"	290,6	301,2	277,5	274,0	409,3	137,8
	Sodium	520,1	493,2	492,7	489,1	486,8	496,9	505,2	"	429,3	438,7	435,5	425,1	443,6	408,1	"	"	211,3
	Ammonium	565,0	526,7	520,6	"	"	"	"	"	"	486,5	"	"	"	"	"	"	"
	Barium	270,5	202,1	201,4	"	"	"	"	"	"	174,5	"	"	"	"	"	"	"
	Strontium	"	"	278,9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	Calcium	669,8	605,1	606,5	"	"	"	"	"	"	524,1	"	"	"	"	"	"	"
	Magnésium	*719,9 723,7	642,4	661,1	"	"	"	"	"	"	613,5	"	"	"	"	"	"	"
	Manganèse	*345,1 346,2	310,6	320,7	"	"	"	"	"	"	285,2	"	"	"	"	"	"	"
	Fer (protoxyde)	*302,6 306,7	268,4	273,1	"	"	"	"	"	"	238,6	"	"	"	"	"	"	323,4
	Zinc	*255,2 253,0	203,2	202,6	"	"	"	"	"	"	188,3	"	"	"	"	"	"	252,1
	Cobalt	*309,3 310,4	261,6	272,9	"	"	"	"	"	"	244,1	"	"	"	"	"	"	"
	Nickel	*314,7 316,5	274,8	273,6	"	"	"	"	"	"	243,3	"	"	"	"	"	"	"
	Cuivre (bioxyde)	*193,8 194,5	159,5	160,4	"	"	"	"	"	"	131,6	"	"	"	"	"	"	474,2
	Cadmium	*157,2 160,3	126,7	128,1	"	"	"	"	"	"	117,9	"	"	"	"	"	"	"
	Plomb	101,9	82,5	101,1	99,9	133,9	"	"	"	"	64,0	"	"	"	"	"	"	121,5
	Argent	89,1	53,5	197,9	220,4	275,8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	268,4
Sesquiox.	Aluminium	644,0	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	Fer (sesquioxyde)	249,5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Observations.

Oxyde de plomb. — La détermination des nombres qui expriment la chaleur dégagée par les combinaisons de l'oxyde de plomb avec les acides nous a offert des difficultés réelles.

La tendance que possède cet oxyde à donner naissance à des sous-sels et à se combiner avec la potasse, lorsque ce précipitant est employé en excès, était un obstacle sérieux pour la plupart des cas. En conséquence, nous avons précipité l'acétate neutre de plomb par la potasse, équivalent à équivalent; nous avons repris l'oxyde précipité par l'acide acétique. Dans ce cas, la solubilité des acétates basiques permettait à la potasse d'agir complétement. Nous n'avions pas à craindre la production de sels basiques et la dissolution du précipité par un excès de potasse.

En opérant de cette façon, nous avons pu établir avec sûreté le nombre qui s'applique à la combinaison de l'oxyde de plomb avec l'acide acétique.

Quant à la combinaison avec l'acide azotique, il semblait assez naturel de reprendre le précipité par cet acide : mais quand on emploie une liqueur acide qui n'est pas normale, l'excès d'acide azotique réagit sur l'acétate de potasse formé préalablement dans la première réaction. Cette réaction s'observe pour l'acide azotique et l'acide sulfurique.

Pour éviter cette réaction secondaire, nous avons pris successivement des quantités pondérales d'acétate, puis d'azotate de plomb proportionnelles à leurs équivalents que nous avons traitées par l'acide sulfurique en léger excès; la différence entre les résultats des deux réactions représentait l'excédant de chaleur dégagé par l'acide azotique comparativement à l'acide acétique, puisque le poids de sulfate de plomb est le même dans les deux cas. De plus, on obtient la chaleur résultant de l'union de l'acide sulfurique avec l'oxyde de plomb. On opérait semblablement pour l'acide chlorhydrique.

Oxyde d'argent. — La chaleur dégagée par l'oxyde d'argent qui se combine aux divers acides, a été déterminée pour le nitrate en le précipitant par la potasse : pour les acides sulfurique et chlorhydrique, on opérait directement sur un poids connu d'oxyde d'argent.

Gaz acides. — A l'aide d'une disposition d'appareil semblable à celle que nous avons décrite en parlant de la dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau, nous avons pu étudier l'action de certains gaz sur quelques bases en dissolutions étendues. Dans ce cas, il importe de ne mettre en place le tube effilé qu'après l'avoir rempli d'eau distillée pour éviter l'obstruction due à la formation de cristaux salins au moment de l'arrivée du gaz.

Les gaz acides et parfaitement secs, contenus dans le gazomètre, sont introduits dans l'éprouvette qui contient la base alcaline; on s'arrête avant la saturation complète de la base.

C'est ainsi que nous avons opéré pour obtenir les résultats relatifs aux acides carbonique, sulfureux, sulfhydrique, et qui se trouvent consignés au tableau.

Gaz chlorhydrique et ammoniac secs. — Nous ferons maintenant quelques observations relatives aux combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque. L'inspection du tableau montre qu'en unissant l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque à l'état de dissolution étendue, on obtient 519 unités de chaleur par gramme de sel ammoniac formé et demeurant en dissolution. Nous rapporterons ici une expérience qui avait pour but de déterminer la chaleur dégagée par le sel ammoniac formé à l'état solide par l'union des gaz chlorhydrique et ammoniac secs.

L'éprouvette, *fig.* 22, *Pl. I* (*voyez* t. XXXVI, 1852), est pesée et mise en place: les deux gazomètres à mercure qui contiennent, l'un de l'ammoniaque, l'autre de l'acide chlorhydrique, communiquent, le premier en *d*, avec le tube *di* qui descend jusqu'au fond de l'éprouvette; le second en *b*, avec le tube *bo*. On remplit l'éprouvette d'ammo-

niaque, qui chasse l'air qu'elle contenait; l'air s'échappe par le tube c, qu'on ferme ensuite avec un bouchon de liége. A l'aide d'une légère pression exercée sur le gazomètre qui contient l'acide chlorhydrique, on pousse ce gaz dans l'éprouvette. Enfin, pour terminer l'opération, on ferme les robinets, qui interceptent alors la communication entre les gazomètres et l'éprouvette.

On connaît le poids du sel qui s'est formé par l'augmentation de poids de l'éprouvette; dans cette seconde pesée, on remplace l'ammoniaque par de l'air, ou bien on tient compte de la différence de densité des deux gaz.

La chaleur dégagée pour former 1 gramme de sel ammoniac obtenu par l'action directe des gaz secs, est exprimée par 743,5 unités de chaleur.

En calculant la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque étendus, d'après le nombre précédent, et tenant ensuite compte de la chaleur dégagée par la dissolution de chaque gaz dans l'eau, ainsi que de la chaleur absorbée par la dissolution du sel ammoniac, on trouve 429 unités de chaleur pour 1 gramme de sel ammoniac formé à l'état de dissolution. Or l'expérience directe a donné 519, en employant les dissolutions; la différence est de 90 unités de chaleur, et dépasse les erreurs possibles d'observation. La porosité du sel ammoniac formé directement à l'état solide l'aurait-elle rendu capable d'absorber du gaz ammoniac, ce qui aurait, d'une part, augmenté le poids réel, et aurait pu avoir pour conséquence de diminuer le nombre déduit pour la chaleur de combinaison? D'autre part, à la vérité, la condensation du gaz par l'effet de la porosité aurait produit un effet calorifique dans un sens différent; mais il serait facile de voir, d'après des expériences qui seront données plus tard, que le premier effet l'emporte probablement sur le second. Il est donc naturel de supposer que l'effet définitif, dû à la résultante de ces deux causes d'erreur, doit être un abaissement du chiffre réel.

Par ces motifs, nous avons préféré n'inscrire au tableau que le nombre obtenu directement par voie humide, bien qu'à la rigueur il soit possible qu'il se passe quelque chose de spécial dans la formation des combinaisons ammoniacales.

Bases de la formule M^2O^3. — Nous avons étudié deux oxydes de la formule M^2O^3 : l'alumine et le sesquioxyde de fer.

Nous avons analysé le sulfate d'alumine employé; il était parfaitement pur. Nous avons analysé pareillement le sulfate de sesquioxyde de fer; deux échantillons de ce sel étaient plus ou moins acides : nous avons tenu compte de l'excès d'acide comme élément de correction.

Alumine. — Avec une dissolution de sulfate d'alumine renfermée dans un flacon, nous formions une liqueur normale en opérant de la manière suivante :

Nous prenions un volume de dissolution correspondant à cinq fois la capacité de l'une de nos pipettes, *Pl. I, fig.* 19, nous dosions exactement l'alumine que contenait ce volume de liqueur; en divisant par 5, nous avions le poids fourni par une pipette.

Nous introduisions dans notre éprouvette un excès d'ammoniaque étendue d'eau, et nous y versions la quantité de dissolution mesurée par la pipette.

Un gramme d'ammoniaque, qui précipite son poids équivalent d'alumine, dégage :

	142,0	
	140,2	
	141,1	
	139,0	
Moyenne.....	140,6	unités de chaleur.

En se combinant à l'acide sulfurique, 1 gramme d'ammoniaque aurait dû dégager 565,0 unités de chaleur; 565,0 — 140,6 ou 424,4 exprime donc la quantité de chaleur que dégage le poids d'alumine déplacé par 1 gramme

d'ammoniaque, et qui se combine à l'acide sulfurique. Ce nombre, divisé par 0,659, quantité d'alumine déplacée, donne 644,0 pour représenter la chaleur que dégage 1 gramme d'alumine en se combinant à l'acide sulfurique.

Sesquioxyde de fer. — Ainsi que nous l'avons déjà dit, le sulfate de sesquioxyde de fer contenait un excès d'acide. Nous préparions une liqueur normale comme précédemment; l'analyse nous donnait le rapport entre l'acide et le fer. L'un de nos échantillons contenait juste 4 équivalents d'acide. L'acide en excès était considéré (en nous appuyant sur des considérations que nous exposerons un peu plus bas en parlant des sels acides) comme tout à fait libre, et la chaleur qu'il dégageait pour sa part était soustraite de l'effet total observé. Le résultat, ainsi corrigé, était interprété comme précédemment.

Un gramme d'ammoniaque, qui précipite son poids équivalent de sesquioxyde de fer, dégage:

	308,2	
	311,0	
	309,4	
	307,5	
Moyenne.....	309,0	unités de chaleur.

En conséquence, 1 gramme de sesquioxyde de fer qui se combine à l'acide sulfurique, dégage 249,5 unités de chaleur.

Sels acides et sels doubles.

Sels acides. — Pour étudier la chaleur dégagée par la formation des sels acides, nous avons opéré de la manière suivante :

Nous placions dans notre éprouvette 1, 2, 4 ou 8 équivalents d'un acide pris dans la liqueur normale ou pesé directement, et nous saturions par 1 équivalent de base. Nous opérions avec un poids de 3 décigrammes environ de potasse ou de soude; notre éprouvette pouvait contenir 18 grammes d'eau environ.

Voici les résultats de nos expériences exécutées en faisant successivement réagir plusieurs équivalents des acides oxalique et tartrique sur 1 équivalent de potasse ou de soude :

OXALATE DE POTASSE.

1 gramme de potasse étendue d'eau, saturée par l'acide oxalique, fournit :

Avec 1 équivalent d'acide..........	303,0
	301,7
	299,4
Moyenne........	301,2
2 équivalents, et beaucoup d'eau..	297,6
	303,1
	296,4
Moyenne.......	299,0
2 équivalents et peu d'eau..........	363,2
	372,5
Moyenne.......	367,8
4 équivalents, éprouvette à 16°...	609,4
Pleine d'eau, à 13°............	648,0
à 11°............	672,0

OXALATE DE SOUDE.

1 gramme de soude étendue d'eau, saturée par l'acide oxalique, fournit :

Avec 1 équivalent d'acide.........	446,0
	441,2
Moyenne.......	443,6
2 équivalents, beaucoup d'eau....	650,3
4 équivalents, beaucoup d'eau.....	682,7
L'éprouvette pleine d'eau saturée d'acide......................	739,0

TARTRATE DE POTASSE.

1 gramme de potasse étendue d'eau, saturée par l'acide tartrique, fournit :

Avec 1 équivalent d'acide.........	278,6
	276,5
Moyenne.......	277,5
2 équivalents, beaucoup d'eau....	476,9
Peu d'eau	508,7
	503,1
	495,4
Moyenne.......	502,4
8 équivalents, beaucoup d'eau....	509,0
	503,1
Moyenne.......	506,0

TARTRATE DE SOUDE.

1 gramme de soude étendue d'eau, saturée par l'acide tartrique, fournit :

Avec 1 équivalent d'acide.........	410,9
Beaucoup d'eau................	407,0
	405,2
Moyenne.......	408,1
2 équivalents, peu d'eau..........	616,9
4 équivalents, beaucoup d'eau.....	408,6
	413,1
	411,4
Moyenne.......	411,0
Peu d'eau..........	628,3
	622,5
	626,1
Moyenne........	624,9
8 équivalents, beaucoup d'eau.....	435,2
Peu d'eau.......	618,9

Dans les opérations qui précèdent, le précipité augmentait avec le degré de concentration des liqueurs et avec l'abaissement de la température. Ce que nous tenons à faire ressortir, c'est que toutes les fois que le mélange de base avec un excès d'acide était fait de manière à ne pas fournir une liqueur saturée du sel acide possible, la chaleur dégagée correspondait simplement à la formation d'un sel neutre; mais dès que la liqueur employée était à un degré de concentration suffisant pour laisser déposer les premiers cristaux du sel acide, il y avait alors un effet calorifique qui mettait en évidence la formation d'une combinaison nouvelle.

Il semblerait donc qu'un acide peut exister en présence d'un sel neutre dissous contenant le même acide, sans qu'il y ait combinaison, du moins immédiatement, comme si les molécules présentaient une résistance à la formation d'un nouveau composé à raison de leur inertie.

Les phénomènes de ce genre surprendront moins, en les rapprochant d'actions déjà connues des chimistes. Ne sait-on pas, en effet, que l'acide métaphosphorique et l'acide pyrophosphorique peuvent se dissoudre dans un excès d'eau sans contracter de combinaison chimique immédiate avec ce liquide pour former $PhO^5, 3HO$?

Les phénomènes observés avec l'acide oxalique et l'acide tartrique se reproduisent en opérant avec l'acide sulfurique et l'acide acétique, acides que l'on sait capables de former des sels acides définis; ainsi la formation d'un sel acide ne se révèle pas au calorimètre lorsque la dissolution est convenablement étendue.

Un gramme de potasse traité

	Acide sulfur.	Acide acétique.
Par un poids équivalent	332,4	295,9
	331,8	297,2
Moyenne.........	332,1	296,5

	Ac. sulfurique.	Ac. acétique.
Par deux fois le poids éq.	332,6	294,5
	333,5	291,8
	332,9	»
	331,7	296,0
Moyenne........	332,9	294,1

En voyant un sel neutre dissous dans l'eau rester en présence d'un excès d'acide sans accuser de combinaison au calorimètre, on pourrait se demander si les sels acides dont la constitution n'est pas douteuse à l'état de cristaux, se détruisent lorsqu'on les met en rapport avec un excès d'eau.

Pour résoudre cette question, nous avons pris un sel acide peu stable, le biacétate de potasse. On opérait de la manière suivante : On traitait une quantité de biacétate de potasse, correspondant à 1 gramme de potasse réelle, par un volume de dissolution de potasse, correspondant également à 1 gramme de potasse réelle.

Voici les résultats obtenus :

	263,1	
	266,5	
	264,1	
	266,4	
Moyenne.....	265,0	unités de chaleur.

Or, nous avons vu que 1 gramme de potasse, en se changeant en acétate neutre en présence de l'acide acétique, dégage 297 unités.

Différence : 32 unités, qui indiquent que le second équivalent d'acide acétique du biacétate de potasse ne s'est pas comporté, en présence de la potasse, comme de l'acide acétique libre.

Le nombre 32 peut même être considéré comme représentant la chaleur dégagée par l'effet de la combinaison de

l'acétate neutre de potasse avec l'acide acétique libre pour former le bisel.

La même expérience a été faite avec le bisulfate de potasse; seulement il devenait nécessaire, dans ce cas, d'employer un assez grand excès d'eau pour éviter la précipitation du sulfate neutre de potasse peu soluble.

Voici les résultats, les nombres étant toujours rapportés à 1 gramme de potasse:

	332,3	
	330,9	
	331,4	
Moyenne.....	331,5	unités de chaleur.

Or, 1 gramme de potasse converti en sulfate neutre dégageait 332 unités.

Il semble donc que l'eau a détruit le bisulfate; mais cette expérience ne prouve pas que, dans une quantité d'eau moindre, le bisulfate ne puisse se dissoudre sans se détruire, ainsi qu'il arrive pour le biacétate.

On a traité le bisulfite de potasse cristallisé par la potasse: 1 gramme de potasse a dégagé 326 unités pour faire passer le bisulfite à l'état de sulfite neutre.

Or, l'expérience faite sur la combinaison directe de l'acide sulfureux avec la potasse pour former du sulfite neutre, a donné 409 unités, et correction faite de la chaleur de dissolution de l'acide sulfureux, on obtient 328, quantité qui coïncide avec le nombre 326, obtenu plus haut.

Ce résultat semble annoncer que le bisulfite se détruit en se dissolvant.

Bicarbonate de potasse. — Nous avons étudié la formation du bicarbonate de potasse.

On se rappelle que nous avons déjà donné le nombre 274 pour la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme de potasse qui se transforme en carbonate neutre. Nous rapporterons d'abord une expérience de vérification faite par voie

de décomposition sur le carbonate neutre. Cette méthode a été ensuite appliquée au bicarbonate. Pour cela, on a décomposé un poids connu de carbonate par l'acide sulfurique, en employant une éprouvette qui portait un serpentin. Ce serpentin, en verre très-mince et d'un diamètre intérieur de 1 $\frac{1}{2}$ millimètre environ, était soudé à la partie supérieure de l'éprouvette qu'il entourait de ses spires très-rapprochées en descendant vers le fond, pour remonter ensuite en ligne droite en dépassant le niveau de l'orifice de l'éprouvette. Son développement était de 4 décimètres; l'éprouvette, fermée au moyen d'un bouchon porteur d'un tube de sûreté, n'avait donc de communication avec l'extérieur qu'à travers le serpentin, qui, plongeant entièrement dans le mercure, était parfaitement refroidi et ne permettait aux gaz de sortir qu'après avoir pris la température du calorimètre.

Un gramme de potasse à l'état de carbonate neutre décomposé par l'acide sulfurique donne :

	58,5	
	57,4	
	58,2	
Moyenne.....	58,0	unités de chal. dégagée.

Ce nombre, retranché de 342,2 unités de chaleur qu'aurait données la potasse libre en se combinant à l'acide sulfurique, donne une différence 284,2, nombre peu éloigné de 274, résultat obtenu par la combinaison directe de l'acide carbonique avec la potasse.

Un gramme de potasse dans le bicarbonate de potasse dissous et traité par l'acide sulfurique absorbe :

	9,1	
	10,4	
	10,3	
Moyenne..........	10,0	unités de chaleur absorbée.

On conclut de là que 1 gramme de potasse, en se convertissant en bicarbonate, dégage 10 unités de chaleur de plus qu'en se changeant en sulfate neutre, soit 352,2; on voit, par conséquent, que le second équivalent d'acide carbonique, en s'ajoutant au premier, a dégagé en plus 78,2 unités de chaleur.

Comme vérification, nous avons traité une quantité de bicarbonate de potasse correspondant à 1 gramme de potasse par un autre gramme de potasse, le tout à l'état de dissolution; la chaleur dégagée a été:

	204,0	
	202,7	
Moyenne.....	203,3	unités de chaleur.

Ce qui donnerait 70,7 unités de chaleur pour la transformation du carbonate neutre en bicarbonate, au lieu de 78,2 trouvées par l'autre méthode.

Remarquons cependant que cette conclusion ne serait légitime qu'autant qu'on ferait abstraction de la production de chaleur latente qui accompagne le passage de l'acide carbonique de l'état gazeux à l'état solide, et qui doit nécessairement avoir sa part dans le nombre observé. Le résultat précédent a de l'intérêt, parce qu'il semble indiquer au moins une limite supérieure pour le nombre qui représenterait la chaleur latente de l'acide carbonique. En effet, 1 gramme d'acide carbonique fixé par le carbonate neutre et formant le bicarbonate, dégage 158 unités de chaleur. Mais dans ce nombre, figure nécessairement la chaleur due à l'action chimique, indépendamment de l'effet dû au changement d'état de l'acide carbonique.

Sulfhydrate de sulfure de potassium (1). — Nos expé-

(1) Nous avons placé ici en appendice les expériences sur le sulfhydrate de sulfure de potassium, bien que la constitution de ce composé ne soit pas analogue à celle des combinaisons salines acides; c'est la seule expérience faite sur un composé de ce genre. Au point de vue des analogies chimiques, sa place serait parmi les combinaisons de l'eau avec les oxydes.

riences prouvent que la potasse, en réagissant sur le sulfhydrate de sulfure de potassium, ne dégage pas de chaleur appréciable; il faut donc en conclure que l'acide sulfhydrique, en se combinant au monosulfure de potassium en dissolution, dégage la même quantité de chaleur qu'en se combinant à une quantité équivalente de potasse pour former un monosulfure. L'acide sulfhydrique dégage donc $137,8 \times 2$ ou 275,6 unités de chaleur en se combinant à 1 gramme de potasse pour former le sulfhydrate de sulfure de potassium, 137,8 étant la chaleur dégagée dans la production du monosulfure.

Sels doubles. — Cette étude se relie naturellement à celle des composés salins acides qui, pour la plupart, peuvent être envisagés comme des sels doubles où l'eau fonctionnerait comme base.

Or, l'expérience nous a appris qu'il n'y a aucun dégagement de chaleur en mélangeant des dissolutions :

1°. De sulfate de protoxyde de fer et de sulfate de potasse;

2°. De sulfate d'alumine et de sulfate de soude;

3°. De sulfate d'alumine et de sulfate de potasse;

4°. De sulfate d'alumine et de sulfate d'ammoniaque;

5°. De tartrate de potasse et de tartrate de soude, etc., en employant, bien entendu, assez d'eau pour que les liqueurs n'arrivent pas à saturation du sel double.

Ici, comme pour les sels acides, absence d'effets calorifiques tant que le sel double dont on sollicite la formation demeure dissous.

Depuis la publication de ces expériences et l'exposé de nos vues sur les sels acides et les sels doubles, M. Pasteur est arrivé à une conclusion semblable dans ses importantes recherches, en examinant l'action de la lumière polarisée sur des dissolutions salines capables de dévier le plan de polarisation. En rappelant nos expériences, ce savant distingué a signalé lui-même cette similitude de conclusions déduites de phénomènes d'une nature essentiellement différente.

Sels basiques. — Les seules expériences faites ont porté sur les acétates de plomb. On opérait en prenant des quantités d'acétate de plomb neutre et de potasse dans les rapports suivants : 3 équivalents d'acétate de plomb neutre, plus 1 équivalent de potasse; on notait la chaleur dégagée, puis on ajoutait un second équivalent pour observer le nouvel effet produit.

On obtient les nombres suivants, en tenant compte de la chaleur absorbée par la décomposition de l'acétate neutre de plomb et de celle dégagée par la combinaison de l'acide acétique avec la potasse.

Le premier équivalent d'oxyde de plomb mis en liberté par le premier équivalent de potasse a donné, en se combinant à l'acétate de plomb neutre :

	19,7	
	20,2	
	20,3	
Moyenne......	20,1	unités de chaleur.

Le second équivalent d'oxyde de plomb mis en liberté par le second équivalent de potasse n'a rien donné d'appréciable au calorimètre.

Il semble donc que le premier équivalent d'oxyde de plomb qui s'unit à l'acétate neutre, au moment où la potasse lui enlève son acide, dégage autant de chaleur que 2 équivalents d'oxyde de plomb s'unissant à 1 équivalent d'acétate neutre pour former l'acétate de plomb tribasique, ou, en d'autres termes, que le troisième équivalent d'oxyde de plomb se fixe sans dégagement appréciable de chaleur, ou, du moins, cette quantité serait de l'ordre des erreurs d'observation.

D'après cela, on se croirait autorisé à conclure à l'existence probable d'un acétate de plomb bibasique, non signalé encore en chimie, attendu que l'observation des chaleurs dégagées n'indique pas la formation d'un acétate

tribasique par l'addition du premier équivalent de potasse.

Voici, au surplus, les réactions en formules :

$$3(\bar{A}, PbO) + KO = \bar{A}, KO + \bar{A}, 2PbO + \bar{A}PbO,$$

$$3(\bar{A}, PbO) + 2KO = 2(\bar{A}, KO) + \bar{A}, 3PbO.$$

Si l'on calcule les résultats de l'expérience en admettant la formation d'un acétate de plomb tribasique dès l'addition du premier équivalent de potasse, on devrait trouver le même nombre lors de l'addition du second équivalent de cette base.

En effet, on aurait dans cette hypothèse, en premier lieu :

$$6(\bar{A}, PbO) + 2KO = 2(\bar{A}, KO) + \bar{A}, 3PbO + 3(\bar{A}, PbO);$$

en second lieu,

$$2(\bar{A}, KO) + \bar{A}, 3PbO + 3(\bar{A}, PbO) + 2KO = 4(\bar{A}, KO) + 2(\bar{A}, 3PbO).$$

Ces résultats nous ont paru offrir assez d'intérêt pour être contrôlés par une autre méthode.

Nous avons pour cela traité 1 équivalent d'acétate de plomb tribasique dissous, successivement par un premier, un deuxième, un troisième équivalent d'acide sulfurique.

Voici les résultats :

	I.	II.	III.
Le 1er équiv. d'acide sulfur. a dégagé...	100,0	99,3	100,2
Le 2e équiv. id...........	80,5	79,1	78,1
Le 3e équiv. id...........	35,7	36,4	36,1

Or, 1 gramme d'oxyde de plomb dégage, en se combinant à l'acide sulfurique, 101,9.

On déduit donc pour la chaleur que dégagerait

Le 1er équiv. d'oxyde de plomb en se combinant à l'ac. acét.	22,8
Le 2e équivalent id..................	65,9
Le 3e équivalent id..................	2,2

nombres qui s'accordent avec les résultats obtenus par l'autre méthode. Les deux premiers sont en rapport simple.

Combinaisons des acides avec les bases anhydres.

Nous comprendrons dans ce paragraphe additionnel une série d'expériences dont le but principal est de déterminer la chaleur d'hydratation de quelques oxydes, résultats intéressants par eux-mêmes, et qui nous étaient, de plus, nécessaires parce qu'ils interviennent comme éléments dans d'autres déterminations.

La baryte, la strontiane et la chaux étaient pesées en petits fragments et placées dans un petit panier en platine à mailles assez serrées, de telle sorte que les petits fragments ne pouvaient pas s'échapper, tandis que le liquide pouvait entrer et sortir librement. Ce panier, fixé à l'extrémité de l'agitateur, était porté dans l'éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique étendu. Les autres bases en poudre étaient pesées dans une petite cuiller en platine à manche assez long qui servait d'agitateur, et qui permettait leur introduction dans l'intérieur de l'éprouvette.

Chaux. — Un gramme de chaux traité par l'acide chlorhydrique étendu, dégage :

	747,9
	751,2
	752,1
Moyenne.....	750,4 unités de chaleur.

Un gramme de chaux hydratée dégage, en se combinant au même acide, 606,5 unités de chaleur. La quantité de chaleur que dégage 1 gramme de chaux en s'hydratant est donc 750,4 — 606,5 = 143,9 unités de chaleur.

On se rappelle l'expérience rapportée dans une partie de nos recherches précédemment publiées (t. XXXVI, p. 26), et ayant trait à la chaleur absorbée dans la décomposition du spath d'Islande et à la chaleur dégagée dans l'acte de la désagrégation de l'arragonite. Pour faire la même expérience par voie humide et en déduire un contrôle des expériences faites par la voie sèche, il fallait nécessairement connaître

l'élément que nous venons de déterminer, savoir : la quantité de chaleur due à l'action des acides sur la chaux vive.

Nous avons opéré sur le spath et sur l'arragonite comme nous l'avons fait pour la réaction de l'acide sulfurique sur les carbonates alcalins. La décomposition s'opérait à l'aide de l'acide chlorhydrique agissant sur la matière réduite en poudre.

Un poids de spath contenant 1 gramme de chaux a donné................	82,7 unités de chaleur.
Un poids d'arragonite contenant 1 gram. de chaux a donné	106,3 »

Comme 1 gramme de chaux anhydre dégage 750,4 unités de chaleur par sa réaction sur l'acide chlorhydrique dissous, il faut en conclure que 1 gramme de chaux anhydre dégage, en se combinant à l'acide carbonique,

Pour former le spath...	750,4 — 82,7 = 667,7	unités de chal.
Pour former l'arragonite.	750,4 — 106,3 = 644,1	»

par conséquent,

1 gramme de spath en se formant dégage.......	373,5
1 gramme d'arragonite en se formant dégage....	360,6

La différence

12,9

entre ces deux nombres, représente la chaleur que dégagerait 1 gramme d'arragonite en passant à l'état de spath rhomboédrique.

En décomposant, à l'aide de la chaleur produite par la combustion du charbon, 1 gramme de spath, nous avions trouvé 308,1 unités de chaleur absorbée.

En désagrégeant, à l'aide de la chaleur produite par la combustion du charbon, 1 gramme d'arragonite, nous avions trouvé 39,1 unités de chaleur dégagée.

Nous n'hésitons pas à accorder plus de confiance à nos dernières expériences qu'à celles qui ont été faites dans le calorimètre à eau; pour celles-ci, le nombre cherché ré-

sulte d'une différence entre des nombres très-élevés, différence sur laquelle se portent toutes les erreurs d'observation.

Baryte. — Un gramme de baryte traité par l'acide chlorhydrique étendu, dégage :

	391,7	
	391,8	
	393,2	
Moyenne.....	392,2	unités de chaleur.

Un gramme de baryte hydratée et dissoute dégage, en se combinant au même acide, 201,4 unités de chaleur; la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme de baryte en s'hydratant et en entrant en dissolution, est donc 392,2—201,4=190,8.

Strontiane. — Un gramme de strontiane traité par l'acide chlorhydrique étendu, dégage :

	525,2	
	526,1	
Moyenne.....	525,6	unités de chaleur.

Un gramme de strontiane hydratée et dissoute dégage, en se combinant au même acide, 278,9 unités de chaleur; la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme de strontiane pour s'hydrater et se dissoudre, est donc

$$525,6 - 278,9 = 246,7.$$

Oxyde de plomb. — Un gramme d'oxyde de plomb anhydre (litharge), traité par l'acide azotique étendu, dégage :

	83,6	
	85,9	
	85,6	
Moyenne....	85,0	unités de chaleur.

L'acide acétique étendu dégage :

	64,5	
	63,2	
	64,7	
Moyenne.....	64,1	unités de chaleur.

En conséquence, 1 gramme d'oxyde de plomb anhydre

dégage une quantité de chaleur égale à celle que dégage le même poids d'oxyde hydraté, en se combinant aux acides ci-dessus.

Quand l'oxyde de plomb hydraté perd son eau, il semble probable qu'il se passe un double phénomène; l'eau se sépare en absorbant de la chaleur, tandis que l'oxyde dégage une chaleur égale en modifiant sa constitution moléculaire.

Oxyde de zinc. — Un gramme d'oxyde de zinc provenant de la combustion du zinc par l'oxygène, dégage, en se combinant :

Avec l'acide sulfurique étendu :

	268,2	
	267,5	
Moyenne....	267,8	unités de chaleur.

Avec l'acide chlorhydrique étendu :

	206,8	
	207,4	
Moyenne....	207,1	unités de chaleur.

Oxyde de cuivre. — Un gramme d'oxyde de cuivre précipité à chaud par la potasse, dégage, en se combinant :

Avec l'acide sulfurique étendu :

	207,9	
	205,4	
Moyenne....	206,6	unités de chaleur.

Avec l'acide azotique étendu :

	175,3	
	170,0	
Moyenne....	172,1	unités de chaleur.

Chaleur d'oxydation des métaux.

Nous avons dû renoncer à mesurer directement la chaleur dégagée par les métaux qui se combinent avec l'oxygène pour former un protoxyde (1); mais nous avons cru

(1) Indépendamment des difficultés que présentait l'expérience par elle-

pouvoir attaquer le problème par une voie indirecte, en étudiant les phénomènes calorifiques qui s'opèrent au sein d'un sel en dissolution, lorsqu'on précipite le métal dissous par un autre métal, conformément à la loi de Richter. Nous verrons que l'on peut déduire, d'éléments déjà connus, la quantité cherchée, c'est-à-dire la chaleur que dégagerait l'un des deux métaux que l'on considère, en le convertissant en protoxyde. Nous comprendrons dans cette série d'expériences la réaction des métaux sur l'acide sulfurique et l'eau, donnant lieu à un dégagement d'hydrogène, élément dont le rôle est assimilé, par plusieurs chimistes, à celui des métaux.

Nous y joindrons également les déterminations de quelques chaleurs de combustion, déduites de la décomposition de l'eau sous l'influence des métaux alcalins.

Principe des expériences.

Les effets calorifiques qui se produisent dans les réactions que nous venons de mentionner, sont composés; il y a toujours en jeu plusieurs réactions, les unes donnant lieu à un dégagement, les autres à une absorption de chaleur. Le dégagement de chaleur, observé au calorimètre, est toujours la différence de deux sommes d'effets de signe contraire.

Nous avons admis (pour les réactions que nous avons mises en jeu) que la chaleur absorbée lorsque les corps se séparent, est égale à celle qui se dégagerait pendant leur combinaison chimique. Il sera donc possible d'obtenir le nombre inconnu cherché qui figurera dans une simple équation du premier degré, où tous les autres termes seront connus d'après des expériences antérieures. Il est bien entendu que les quantités pondérales qui seront mises en jeu, devront être considérées dans leurs rapports avec les équivalents chimiques qui interviennent dans les réactions.

---

même dans le calorimètre à combustions vives, on ne serait pas sûr dans beaucoup de cas de produire uniquement le degré d'oxydation voulu.

Développons notre pensée par un exemple :

Supposons qu'il s'agisse du déplacement de l'hydrogène par le zinc, en présence de l'acide sulfurique et de l'eau :

Soient :

x la chaleur dégagée par l'unité de poids de zinc qui s'oxyde pour former le monoxyde de zinc ;

A la chaleur dégagée par la quantité proportionnelle d'acide sulfurique étendu qui se combine avec l'oxyde de zinc formé ;

B la chaleur absorbée par la décomposition d'une quantité d'eau proportionnelle ;

R la chaleur recueillie par le calorimètre.

On aura évidemment

$$R = x + A - B.$$

En général, Σc désignant la somme des chaleurs dégagées par les combinaisons, et Σd la somme des chaleurs absorbées par l'effet des décompositions chimiques, on aura

$$R = \Sigma c - \Sigma d,$$

x pouvant figurer parmi les termes compris dans Σc ou Σd.

Mode d'opérer. — Toutes les expériences relatives à l'oxydation des métaux ont été faites avec le calorimètre à mercure déjà décrit. Le sel dont le métal devait être précipité était pesé, puis dissous dans l'eau contenue dans l'éprouvette du calorimètre ; le métal précipitant était employé aussi pur que possible, en planures ou en grenailles, pour augmenter les surfaces et accélérer l'opération, dont la durée ne dépassait pas alors quatre ou cinq minutes.

Dans le cas où le métal employé devait dégager de l'hydrogène en décomposant l'eau directement ou sous l'influence d'un acide, il fallait quelques dispositions et quelques précautions spéciales.

Ainsi, pour l'oxydation du zinc sous l'influence de l'acide sulfurique et de l'eau, l'éprouvette en verre, affectée à la

réaction, était munie d'un serpentin en verre à parois très-minces, destiné à refroidir l'hydrogène qui s'échappait. Cet appareil a été, au surplus, employé dans nos expériences sur la décomposition de l'eau oxygénée. Le zinc pur était introduit en poudre dans la liqueur acide de l'éprouvette, qui avait reçu préalablement quelques fragments de platine pour activer, par leur contact, la décomposition de l'eau. Le zinc employé était porté dans l'éprouvette au moyen d'une petite cuiller en platine à long manche, qui faisait partie de la tare, et qui restait en place pendant la réaction (1).

Quant à la chaleur d'oxydation du potassium et du sodium, nous n'avons pu déterminer que la somme des effets d'oxydation et de dissolution de l'oxyde produit, en faisant réagir les métaux précédents sur l'eau; données suffisantes pour d'autres séries d'expériences.

Nous avons dû substituer une éprouvette en cuivre *Pl. I, fig.* 23 (t. XXXVI, 1852), à l'éprouvette en verre servant habituellement; l'hydrogène se dégageait par un tube en cuivre à deux branches parallèles *e*, *f*. Le col de l'éprouvette porte un bouchon percé de deux trous : l'un reçoit un tube *a* pénétrant jusqu'aux deux tiers de la profondeur, et affleurant à peu près la surface de l'eau dans l'éprouvette; ce tube est destiné à maintenir l'éprouvette remplie d'hydrogène, au moyen d'un courant continu de ce gaz. La deuxième ouverture du bouchon est fermée par un petit bouchon de liége, traversé lui-même par une tige de platine aiguë à son extrémité *b*, et destinée à porter un globule du métal alcalin au contact de l'eau.

Voici maintenant les précautions qui ont été observées pour connaître exactement le poids du métal alcalin en

---

(1) Dans nos dernières expériences, nous avons supprimé le serpentin, et nos résultats ont coïncidé néanmoins avec les précédents, ce qui s'explique par la conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur, qui s'éloigne de celle des autres gaz, et se rapproche au contraire de celle des métaux, ainsi que le montrent les expériences que nous rapporterons plus loin.

expérience, et pour l'introduction du même métal dans l'éprouvette. *a* est un vase à large ouverture contenant un flacon plus petit *f* (*Pl. I, fig.* 25, t. XXXVI) ; on entretient dans ces deux vases une atmosphère d'acide carbonique sec, afin de pouvoir manier et couper le potassium à l'abri de l'air. On peut ainsi faire tomber dans le flacon *f* des fragments de potassium choisis bien brillants; chaque fragment était à peu près du poids de 5 centigrammes. Le flacon *f* plein d'acide carbonique et contenant ces fragments, était porté sur la balance, après avoir reçu son bouchon à l'émeri. Le poids de potassium consommé était déterminé en reportant le flacon sur la balance, après l'extraction successive des fragments destinés à l'expérience.

On introduisait le potassium fragment par fragment dans l'éprouvette, en l'enlevant rapidement au moyen de la tige de platine pointue. Le potassium sortait donc d'une atmosphère d'acide carbonique, pour pénétrer subitement dans une atmosphère d'hydrogène : au moment où le fragment touchait l'eau, le bouchon traversé par la tige de platine fermait l'ouverture d'introduction. On laissait la réaction s'épuiser, et l'on recommençait une nouvelle introduction de potassium, et ainsi de suite. Ces réactions successives ne duraient pas en tout plus de quatre ou cinq minutes.

Oxydation du zinc. — 1°. En faisant réagir 1 gramme de zinc sur l'acide sulfurique et l'eau :

$$R = x + a - e,$$

$R =$ 567,90;
$a =$ 335,54 combinaison de l'oxyde de zinc anhydre avec l'acide sulfurique étendu;
$e =$ 1060,39 décomposition de l'eau ;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de zinc :

1292,75 unités de chaleur.

2°. En faisant réagir 1 gramme de zinc sur l'acide chlor-

hydrique et l'eau :

$$R = x + a - e,$$

$R =$ 503,80 ;
$a =$ 274,31 combinaison de l'oxyde de zinc anhydre avec l'acide chlorhydrique ayant servi à l'attaque du zinc;
$e =$ 1060,39 décomposition de l'eau;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de zinc :

1289,88 unités de chaleur.

Oxydation du cuivre. — En faisant réagir 1 gramme de zinc sur le sulfate de cuivre dissous :

$$R = a + b - e - x,$$

$R =$ 714,00;
$a =$ 1306,21 oxydation du zinc;
$b =$ 335,54 combinaison de l'oxyde de zinc anhydre avec l'acide sulfurique étendu;
$e =$ 254,30 décomposition du sulfate de cuivre dissous;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de cuivre pour former CuO :

683,90 unités de chaleur.

Oxydation du fer. — En faisant réagir 1 gramme de fer sur le sulfate de cuivre dissous :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 666,10;
$a =$ 388,92 combinaison de l'oxyde de fer hydraté avec l'acide sulfurique étendu ;
$e =$ 781,63 décomposition de l'oxyde de cuivre;
$f =$ 295,15 décomposition du sulfate de cuivre dissous;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de fer pour former FeO :

1351,00 unités de chaleur.

Nous ferons remarquer que nous n'avons pas tenu compte de l'effet calorifique dû à l'hydratation du protoxyde de fer : c'est le seul élément de la réaction que nous n'avons pas encore pu déterminer.

Oxydation du plomb. — En faisant réagir 1 gramme de zinc sur l'acétate de plomb neutre dissous :

$$R = a + b - e - x,$$

R = 480,00;
a = 1306,21 oxydation du zinc;
b = 234,62 combinaison de l'oxyde de zinc anhydre avec l'acide acétique étendu;
e = 223,28 décomposition de l'acétate de plomb neutre dissous;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de plomb :

266,11 unités de chaleur.

Oxydation de l'argent.—En faisant réagir 1 gramme de cuivre sur l'azotate d'argent dissous :

$$R = a + b - e - x,$$

R = 516,00;
a = 683,90 oxydation du cuivre;
b = 215,12 combinaison de l'oxyde de cuivre anhydre avec l'acide azotique étendu;
e = 193,94 décomposition de l'azotate d'argent dissous;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme d'argent :

56,60 unités de chaleur.

On se rappelle qu'en décomposant l'oxyde d'argent par la chaleur, nous avions obtenu 23,7 unités pour représenter l'oxydation de 1 gramme d'argent, au lieu de 56,6 obtenues par la nouvelle méthode.

Il est évident que c'est le dernier nombre qui est le plus près de la vérité; car dans les expériences faites avec le calorimètre à eau, toutes les erreurs s'accumulent sur le nombre cherché qui n'est qu'une différence entre deux nombres très-élevés; il n'est, d'ailleurs, pas impossible qu'une faible partie de la différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes tienne à l'état physique différent de l'argent, fondu dans un cas et précipité dans l'autre.

Oxydation du potassium.— En faisant réagir 1 gramme

de potassium sur l'eau :

$$R = x - a,$$

$R = 1071,20;$
$a = 883,61$ décomposition de l'eau;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de potassium augmentée de la chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde formé :

1954,81 unités de chaleur.

Oxydation du sodium. — En faisant réagir 1 gramme de sodium sur l'eau :

$$R = x - a,$$

$R = 1697,70;$
$a = 1498,41$ décomposition de l'eau;

d'où, chaleur d'oxydation de 1 gramme de sodium augmentée de la chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde formé :

3196,11 unités de chaleur.

En résumé, voici les chaleurs d'oxydation de 1 gramme des métaux suivants :

Anhydres	Zinc (1)	1292,75	unités de chaleur.
		1289,88	»
	Cuivre	683,90	»
	Fer	1352,60	»
	Plomb	266,11	»
	Argent	56,60	»
En dissolution	Potassium	1954,81	»
	Sodium	3196,11	»

Chloruration des métaux.

Des difficultés d'une nature particulière se liant aux expériences relatives à la chaleur dégagée par la chloruration directe des métaux, nous avons cherché à tourner la diffi-

(1) D'après les chiffres trouvés dans les papiers de Dulong et publiés, on calcule que 1 gramme de zinc dégage en s'oxydant 1298 unités, et 1 gramme de cuivre 640 unités pour former Cu O. Ces résultats s'éloignent peu, surtout pour le zinc, de nos nombres obtenus par une voie indirecte.

culté en opérant par voie humide et en nous appuyant sur des principes semblables à ceux qui nous ont guidés pour déterminer les nombres relatifs à l'oxydation des métaux. Ainsi on peut déduire la chaleur de chloruration d'un métal formant un chlorure soluble, des éléments suivants :

1°. Chaleur dégagée dans l'attaque du métal par l'acide chlorhydrique étendu;

2°. Chaleur absorbée par la décomposition de l'acide chlorhydrique étendu. Cette méthode cesse d'être applicable lorsque l'acide chlorhydrique ne réagit pas sur le métal.

On peut encore recourir à une réaction qui servirait dans un peu plus grand nombre de cas, et dans laquelle les éléments à déterminer sont :

1°. La chaleur dégagée par la combinaison directe de l'oxyde anhydre avec l'acide chlorhydrique étendu;

2°. Chaleur dégagée par la formation de l'eau;

3°. Chaleur absorbée par la décomposition de l'oxyde;

4°. Chaleur absorbée par la décomposition de l'acide chlorhydrique étendu.

Dans cette manière d'opérer, on suppose que le produit définitif formé reste en dissolution. Pour ramener les résultats à ce qu'ils seraient pour l'état anhydre du produit formé, il faut en soustraire l'effet calorifique dû à la dissolution du chlorure dans l'eau, effet qui a été déterminé préalablement.

Chloruration du zinc. — 1°. En faisant réagir 1 gramme de zinc sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = x - e,$$

$R = 503,80$;

$e = 1236,71$ décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de zinc augmentée de la chaleur dégagée par la dissolution du chlorure anhydre formé :

1740,51 unités de chaleur.

2°. En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de zinc anhydre

sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 207,10;
$a =$ 850,87 formation de l'eau;
$e =$ 1048,18 décomposition de l'oxyde de zinc anhydre;
$f =$ 992,34 décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de zinc augmentée de la chaleur dégagée par la dissolution du chlorure anhydre formé :

1740,80 unités de chaleur.

Chloruration du cuivre. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde noir de cuivre anhydre sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 172,10;
$a =$ 861,55 formation de l'eau;
$e =$ 547,12 décomposition de l'oxyde de cuivre anhydre;
$f =$ 1004,80 décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de cuivre augmentée de la chaleur dégagée par la dissolution du chlorure anhydre formé :

1078,11 unités de chaleur.

Action du chlore sec sur le cuivre métallique. — Nous rapporterons ici l'expérience par laquelle nous avions d'abord cru pouvoir déterminer directement la chaleur de chloruration du cuivre, parce qu'elle nous a conduits à signaler l'existence d'un chlorure de cuivre intermédiaire. C'est le produit qui se forme constamment lors de la combustion du cuivre dans le chlore sec et gazeux en excès. Nous avions pensé d'abord qu'il se produisait le chlorure Cu Cl, dont la chaleur de formation a été déterminée par une autre voie. Mais l'expérience nous a appris que le chlorure qui prend naissance possède la formule

$$Cu^3 Cl^2.$$

La haute température qui se développe dans cette réac-

tion ne permet pas sans doute au chlorure correspondant au bioxyde de cuivre d'exister ; on se rappellera que l'un de nous a signalé déjà, dans une Note, rédigée en commun avec M. Maumené, l'existence d'un oxyde de cuivre intermédiaire $Cu^5O^3 = 2Cu^2O, CuO$, qui résulte de l'action d'une température élevée sur le bioxyde noir de cuivre.

Voici comment nous disposions l'expérience, *Pl. I*, *fig.* 24 (tome XXXVI) :

Le tube de la moufle calorimétrique était garni intérieurement d'une feuille mince de platine pour s'opposer à la rupture du verre par la réaction. Ce tube était pesé après l'introduction d'une tige de platine *a* portant un fil de cuivre mince ramassé sous forme d'une espèce de tampon ; le poids du cuivre employé était déterminé préalablement. Pour opérer, on commençait par retirer la tige de platine et le cuivre, puis on faisait arriver le chlore en excès par le tube *b*. Cela fait, on poussait dans l'atmosphère de chlore le tampon de fil de cuivre rapidement chauffé. La réaction terminée, on déplaçait l'excès de chlore par un courant d'air sec ; l'augmentation de poids du système indiquait la quantité de chlore fixé sur le cuivre, en faisant abstraction de l'action presque insignifiante du chlore sur la lame de platine. Le chlorure de cuivre formé était blanc, fusible ; il coulait au fur et à mesure de sa production le long de la feuille de platine ; solidifié, il présentait une structure homogène.

Pour tenir compte de la chaleur étrangère à la réaction due à l'introduction du métal échauffé dans la moufle, on faisait une série d'expériences sur des quantités de cuivre sensiblement égales à celle qui était destinée à la chloruration. Dans ces expériences, le tube de la moufle ne contenait que de l'air : on jugeait de l'effet produit sur le tube thermométrique. Il est évident qu'une correction de ce genre doit être proscrite des expériences qui ne dégagent pas une quantité de chaleur considérable.

Voici la composition du chlorure formé :

	I.	II.	III.	IV.
Cuivre... ...	0,370	0,270	0,393	0,413
Chlore.	0,270	0,187	0,303	0,272

Ces nombres conduisent aux rapports suivants en équivalents :

Cu : Cl :: 3 : 2,18	
Cu : Cl :: 3 : 2,08	Moyenne
Cu : Cl :: 3 : 2,29	:: 3 : 2,13
Cu : Cl :: 3 : 1,77	

La formule du composé est donc

$$Cu^3Cl^2 = Cu^2Cl + CuCl.$$

La quantité de chaleur dégagée par 1 gramme de cuivre pour se transformer dans le composé précédent, est

867,8 unités de chaleur.

Chloruration du fer. — En faisant réagir 1 gramme de protoxyde de fer hydraté sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 273,10;
$a =$ 957,35 formation de l'eau;
$e =$ 1051,08 décomposition de l'oxyde de fer hydraté;
$f =$ 1116,53 décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de fer augmentée de la chaleur dégagée par la dissolution du chlorure anhydre formé :

1905,34 unités de chaleur.

Chloruration du plomb. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de plomb anhydre sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 101,10;
$a =$ 307,75 formation de l'eau;
$e =$ 247,08 décomposition de l'oxyde de plomb anhydre;
$f =$ 358,92 décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de plomb :

430,10 unités de chaleur.

Chloruration de l'argent. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde d'argent sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f;$$

$R = 197,90$;
$a = 297,10$ formation de l'eau;
$e = 52,69$ décomposition de l'oxyde d'argent;
$f = 346,50$ décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme d'argent :

322,22 unités de chaleur.

Chloruration du potassium. — En faisant réagir 1 gramme de potasse dissoute (1) sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f;$$

$R = 333,10$;
$a = 733,35$ formation de l'eau;
$e = 1622,40$ décomposition de la potasse étendue;
$f = 855,29$ décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de potassium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution du chlorure anhydre formé :

2489,54 unités de chaleur.

Chloruration du sodium. — En faisant réagir 1 gramme de soude dissoute sur l'acide chlorhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f;$$

$R = 487,70$;
$a = 1111,74$ formation de l'eau;
$e = 2371,51$ décomposition de la soude étendue;
$f = 1295,59$ décomposition de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de sodium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution du chlorure anhydre formé :

4101,15 unités de chaleur.

---

(1) Il est bien entendu, dans ce cas comme pour les suivants, qu'il s'agit d'une quantité de dissolution, soit de potasse, soit de soude, contenant 1 gramme de potasse ou de soude réelle KO ou NaO.

En résumé, voici les chaleurs de chloruration de 1 gramme des métaux suivants :

Chlorures en dissolution......	Potassium.....	2489,54	unités de chaleur.
	Sodium.......	4101,15	»
	Zinc.........	1740,51	»
		1740,80	»
	Cuivre........	1078,11	»
	Fer...........	1905,34	»
Chlorures anhydrés...... ..	Plomb.........	430,10	»
	Argent........	322,22	»

Si l'on veut connaître la chaleur dégagée pendant la formation des chlorures à l'état anhydre, il faut corriger les nombres précédents de la chaleur dégagée ou absorbée par la dissolution de ces chlorures anhydres. Ces nombres, à soustraire ou à ajouter, se trouvent dans le tableau où sont inscrits les résultats obtenus pour la dissolution des composés salins (page 414). Dans ce tableau, le poids des chlorures est rapporté à 1 gramme; il faut donc calculer la quantité de chlorure correspondant à 1 gramme de chaque métal, et multiplier ce résultat par le nombre inscrit au tableau et correspondant à la dissolution du chlorure cherché. On obtient ainsi le nombre qui doit être soustrait de celui qui représente la chloruration du métal avec dissolution du chlorure formé. C'est en opérant ainsi que nous avons obtenu les nombres suivants qui représentent la chaleur dégagée pendant la chloruration des métaux, les chlorures formés étant supposés anhydres :

Potassium	2587,7	unités de chaleur.
Sodium...	4125,9	»
Zinc............	1547,5	»
Cuivre..........	922,7	»
Fer.............	1775,5	»
Plomb..........	430,1	»
Argent.....	322,2	»

Bromuration des métaux.

Les résultats qui s'appliquent à la bromuration des métaux exigent, entre autres éléments, la connaissance de la chaleur dégagée par le brome en se combinant à l'hydrogène ; comme cette expérience n'a pas encore été signalée, nous allons indiquer ici comment nous obtenons la solution cherchée.

Il suffit pour cela de faire arriver un courant de chlore sous une pression suffisante et continue dans une dissolution d'acide bromhydrique, en opérant avec l'éprouvette à tube effilé *c*, *Pl. I, fig.* 20 (tome XXXVI).

La chaleur dégagée dans cette réaction représente l'excès de chaleur dû à la formation de l'acide chlorhydrique comparativement à celle qui accompagne la formation de l'acide bromhydrique, ces deux acides étant en dissolution.

La même méthode peut être employée pour les bromures en les traitant par le chlore, les phénomènes de chloruration étant connus. Il est évident, d'ailleurs, qu'on pouvait aussi opérer avec l'acide bromhydrique, agissant soit sur les métaux, soit sur les oxydes.

Bromuration de l'hydrogène. — En faisant réagir 1 gramme de chlore sur l'acide bromhydrique dissous :

$$R = a - x,$$

$R = 332,10$;
$a = 1132,17$ formation de l'acide chlorhydrique étendu ;

d'où, chaleur de bromuration de 1 gramme d'hydrogène augmentée de la chaleur de dissolution du bromure formé :

28404,00 unités de chaleur.

Bromuration du potassium.—En faisant réagir 1 gramme de chlore sur le bromure de potassium dissous :

$$R = a - x,$$

$R = 329,90$;
$a = 2734,76$ formation du chlorure de potassium étendu;

d'où, chaleur de bromuration de 1 gramme de potassium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution du bromure formé :

2188,30 unités de chaleur.

En faisant réagir 1 gramme de potasse dissoute sur l'acide bromhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

R = 329,90;
a = 733,35 formation de l'eau;
e = 1622,40 décomposition de la potasse étendue;
f = 604,44 décomposition de l'acide bromhydrique étendu;

d'où, chaleur de bromuration de 1 gramme de potassium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution du bromure formé :

2196,86 unités de chaleur.

Bromuration du sodium. — En faisant réagir 1 gramme de soude dissoute sur l'acide bromhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

R = 489,10;
a = 1111,74 formation de l'eau;
e = 2371,51 décomposition de la soude étendue;
f = 916,31 décomposition de l'acide bromhydrique étendu;

d'où, chaleur de bromuration de 1 gramme de sodium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution du bromure formé :

3592,00 unités de chaleur.

Bromuration du plomb. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de plomb anhydre sur l'acide bromhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

R = 99,90;
a = 307,75 formation de l'eau;
e = 247,08 décomposition de l'oxyde de plomb anhydre;
f = 253,65 décomposition de l'acide bromhydrique étendu;

d'où, chaleur de bromuration de 1 gramme de plomb :

315,40 unités de chaleur.

Bromuration de l'argent. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde d'argent anhydre sur l'acide bromhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R = 220,40$;
$a = 297,10$ formation de l'eau ;
$e = 52,69$ décomposition de l'oxyde d'argent ;
$f = 244,84$ décomposition de l'acide bromhydrique étendu ;

d'où, chaleur de bromuration de 1 gramme d'argent :

237,19 unités de chaleur.

En résumé, voici les chaleurs de bromuration de 1 gramme des métaux suivants :

Bromures en dissolution.	Hydrogène....	28404,00	unités de chaleur.
	Potassium.....	2188,30	»
		2196,86	»
	Sodium.......	3592,00	»
Bromures anhydres.	Plomb	315,40	»
	Argent........	237,19	»

Ce que nous avons dit pour la chloruration des métaux passant à l'état de chlorures anhydres, s'applique à la bromuration des métaux.

Chaleur de bromuration de 1 gramme des métaux suivants, passant à l'état de bromures anhydres :

Hydrogène......	9322,0	unités de chaleur.
Potassium......	2303,9	»
	2312,5	»
Plomb.........	315,40	»
Argent.........	237,19	»

Iodurátion des métaux.

Ce que nous avons dit à l'égard des méthodes propres à déterminer la chaleur de bromuration s'applique aussi à l'iodaration.

Ioduration de l'hydrogène. — En faisant réagir 1 gramme

de chlore sur l'acide iodhydrique dissous :

$$R = a - x,$$

R = 709,50;
a = 1132,17 formation de l'acide chlorhydrique étendu;

d'où, chaleur d'ioduration de 1 gramme d'hydrogène diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution de l'iodure formé :

15004,22 unités de chaleur.

Ioduration du potassium. — En faisant réagir 1 gramme de chlore sur l'iodure de potassium dissous :

$$R = a - x,$$

R = 701,00;
a = 2734,76 formation du chlorure de potassium étendu;

d'où, chaleur d'ioduration de 1 gramme de potassium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution de l'iodure formé :

1850,50 unités de chaleur.

En faisant réagir 1 gramme de potasse dissoute sur l'acide iodhydrique dissous :

$$R = a + x - e - f,$$

R = 333,80;
a = 733,35 formation de l'eau ;
e = 1622,40 décomposition de la potasse étendue;
f = 319,09 décomposition de l'acide iodhydrique étendu;

d'où, chaleur d'ioduration de 1 gramme de potassium diminuée de la chaleur absorbée par la dissolution de l'iodure formé :

1858,50 unités de chaleur.

Ioduration du sodium. — En faisant réagir 1 gramme de soude dissoute sur l'acide iodhydrique dissous :

$$R = a + x - e - f,$$

R = 486,80;
a = 1111,74 formation de l'eau;
e = 2371,51 décomposition de la soude étendue;
f = 484,03 décomposition de l'acide iodhydrique étendu;

d'où, chaleur d'ioduration de 1 gramme de sodium diminuée

de la chaleur absorbée par la dissolution de l'iodure formé :

3006,20 unités de chaleur.

Ioduration du plomb. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de plomb anhydre sur l'acide iodhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R = 133,90$;
$a = 307,75$ formation de l'eau ;
$e = 247,08$ décomposition de l'oxyde de plomb anhydre ;
$f = 133,99$ décomposition de l'acide iodhydrique étendu ;

d'où, chaleur d'ioduration de 1 gramme de plomb :

223,15 unités de chaleur.

Ioduration de l'argent. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde d'argent sur l'acide iodhydrique étendu :

$$R = a + x - e - f,$$

$R = 275,80$;
$a = 297,10$ formation de l'eau ;
$e = 52,69$ décomposition de l'oxyde d'argent ;
$f = 129,33$ décomposition de l'acide iodhydrique étendu ;

d'où, chaleur d'ioduration de 1 gramme d'argent :

172,70 unités de chaleur.

En résumé, voici les chaleurs d'ioduration de 1 gramme des métaux suivants :

Iodures en dissolution.	Hydrogène.....	15004,22	unités de chaleur.
	Potassium.....	1850,50	»
		1858,50	»
	Sodium.......	3006,20	»
Iodures anhydres.	Plomb........	223,15	»
	Argent.......	172,70	»

Ce que nous avons dit pour la chloruration et la bromuration des métaux à l'état de chlorures et de bromures anhydres, s'applique à l'ioduration des métaux.

Chaleur d'ioduration de 1 gramme des métaux suivants,

passant à l'état d'iodures anhydres :

Hydrogène.....	—3606,00	unités de chaleur	absorbée.
Potassium......	1973,20	»	dégagée.
	1981,20	»	»
Plomb.........	223,15	»	»
Argent.........	172,70	»	»

Sulfuration des métaux.

La détermination des chaleurs de sulfuration des métaux exige, entre autres éléments, la connaissance de la chaleur dégagée par le soufre en se combinant à l'hydrogène; comme cet élément nous manquait encore, nous allons indiquer comment nous obtenons la solution cherchée.

Il suffit pour cela de faire arriver par le tube effilé *t* un courant d'acide sulfhydrique sous une pression suffisante et continue dans une dissolution d'acide sulfureux contenue dans l'éprouvette, *Pl. I, fig.* 20 (t. XXXVI). La chaleur dégagée dans cette réaction représente l'excès de chaleur dû à la formation de l'eau, comparativement à celle qui accompagne, 1° la formation de l'acide sulfureux et la dissolution de cet acide; 2° la production de l'acide sulfhydrique gazeux.

Cet élément une fois déterminé, il suffit d'agir soit avec l'acide sulfhydrique sur les oxydes métalliques en dissolution, ou sur leurs sels (quand ces oxydes sont insolubles et que les sulfures auxquels ils peuvent donner naissance sont également insolubles), soit avec un sulfure alcalin sur les sels dissous.

Sulfuration de l'hydrogène. — En faisant réagir 1 gramme d'acide sulfhydrique gazeux sur l'acide sulfureux dissous :

$$R = a - e - x,$$

$R = 707,90$;
$a = 2027,05$ formation de l'eau;
$e = 1158,03$ décomposition de l'acide sulfureux dissous;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme d'hydrogène:

2741,00 unités de chaleur.

Sulfuration du potassium.—En faisant réagir 1 gramme de potasse dissoute sur l'acide sulfhydrique gazeux :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 137,80 ;
$a =$ 733,35 formation de l'eau ;
$e =$ 1622,40 décomposition de la potasse étendue ;
$f =$ 57,93 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux ;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme de potassium augmentée de la chaleur de dissolution du sulfure formé :

1306,90 unités de chaleur.

Sulfuration du sodium.—En faisant réagir 1 gramme de soude dissoute sur l'acide sulfhydrique gazeux :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 211,30 ;
$a =$ 1111,74 formation de l'eau ;
$e =$ 2371,51 décomposition de la soude étendue ;
$f =$ 88,42 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux ;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme de sodium augmentée de la chaleur de dissolution du sulfure formé :

2101,74 unités de chaleur.

Sulfuration du zinc. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de zinc anhydre sur l'acide sulfhydrique gazeux, on aurait (1) :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 252,07 ;
$a =$ 850,87 formation de l'eau ;
$e =$ 1048,18 décomposition de l'oxyde de zinc anhydre ;
$f =$ 67,68 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux ;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme de zinc :

644,31 unités de chaleur.

(1) Cette réaction, comme les suivantes où il est question de l'acide sulfhydrique en présence d'un oxyde anhydre, n'est que fictive ; en réalité on opérait la décomposition d'un sel neutre du métal, soit par l'acide sulfhydrique, soit par un monosulfure alcalin, et l'on ramenait, au moyen d'éléments connus, la valeur de R à une forme plus simple comme ci-dessus.

Sulfuration du fer. — En faisant réagir 1 gramme de protoxyde de fer hydraté sur l'acide sulfhydrique gazeux, on aurait :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 323,4 0;
$a =$ 957,35 formation de l'eau;
$e =$ 1051,08 décomposition de l'oxyde de fer hydraté;
$f =$ 76,14 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme de fer :

634,02 unités de chaleur.

Sulfuration du cuivre. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de cuivre anhydre sur l'acide sulfhydrique gazeux, on aurait :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 474,22;
$a =$ 861,55 formation de l'eau;
$e =$ 547,12 décomposition de l'oxyde de cuivre anhydre;
$f =$ 68,53 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme d'oxyde de cuivre anhydre :

285,40 unités de chaleur.

Sulfuration du plomb. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde de plomb anhydre sur l'acide sulfhydrique gazeux, on aurait :

$$R = a + x - e - f,$$

$R =$ 121,51;
$a =$ 307,75 formation de l'eau;
$e =$ 247,08 décomposition de l'oxyde de plomb anhydre;
$f =$ 24,48 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux;

d'où, chaleur de sulfuration de 1 gramme de plomb :

91,88 unités de chaleur.

Sulfuration de l'argent. — En faisant réagir 1 gramme d'oxyde d'argent sur l'acide sulfhydrique gazeux, on aurait :

$$R = a + x - e - f,$$

R = 268,40;
a = 297,10 formation de l'eau;
e = 52,69 décomposition de l'oxyde d'argent;
f = 23,63 décomposition de l'acide sulfhydrique gazeux;

d'où, chaleur de sulfuration de l'argent :

51,15 unités de chaleur.

En résumé, voici les chaleurs de sulfuration de 1 gramme des métaux suivants :

SULFURES	Anhydre	Hydrogène.	2741,00	unités de chaleur.
	En dissolution :	Potassium .	1306,90	»
		Sodium ...	2101,74	»
	Anhydres.....	Zinc......	644,31	»
		Fer.......	634,02	»
		Cuivre	285,40	»
		Plomb	91,88	»
		Argent....	51,15	»

Ce que nous avons dit pour la chloruration, bromuration et ioduration des métaux à l'état de chlorures, bromures et iodures anhydres, s'applique à la sulfuration des métaux.

Chaleur de sulfuration de 1 gramme des métaux suivants, passant à l'état de sulfures anhydres.

Hydrogène........	2741,00
Potassium.........	1170,80
Zinc..............	644,31
Fer..............	634,02
Cuivre...........	285,40
Plomb............	91,88
Argent...........	51,15

Chaleur dégagée par la combinaison de l'azote et de l'hydrogène pour former l'ammoniaque.

Nous terminerons cette partie de notre travail en faisant connaître les résultats que nous a fournis le chlore en réagissant sur l'ammoniaque en dissolution, dans les conditions

où la réaction donne naissance à un dégagement d'azote en vertu de l'équation suivante :

$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = 3\,(ClH, AzH^3) + Az.$$

Connaissant la chaleur dégagée par l'union du chlore avec l'hydrogène, ainsi que la chaleur résultant de l'union de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque à l'état dissous, on peut, de l'effet calorifique observé pendant la réaction, déduire la chaleur absorbée par la ségrégation chimique de l'azote et de l'hydrogène de l'ammoniaque.

Notre éprouvette calorimétrique était disposée comme le montre la *fig.* 21, *Pl. I* (tome XXXVI).

Cette éprouvette était en communication avec un tube en U contenant de la ponce imprégnée d'acide sulfurique ; ce système additionnel faisait partie de la tare de l'éprouvette contenant la dissolution ammoniacale : il était destiné à retenir l'eau et l'ammoniaque enlevés par un courant d'air sec qui passait dans le liquide de l'éprouvette à la fin de l'opération. Le chlore sec arrivait dans l'appareil par le tube effilé. Pour éviter la formation du chlorure d'azote qui aurait lieu si un excès de chlore se trouvait momentanément en contact avec l'ammoniaque, on avait soin de remplir préalablement d'eau distillée le tube effilé par lequel devait ensuite arriver le chlore sous une pression suffisante et continue.

Comme il est nécessaire de favoriser la réaction par l'agitation pour rendre rapide et complet le dégagement d'azote, après avoir terminé l'introduction du chlore, on supprime la communication avec la source de ce gaz; on ajuste en *a* un tube à dessiccation, et l'on aspire en *s* de l'air sec à travers la dissolution ammoniacale; la réaction se termine, et les dernières traces d'azote sont expulsées.

Sachant que 3 équivalents de chlore mettent en liberté 1 équivalent d'azote, il est facile de connaître le poids respectif du chlore fixé et de l'azote dégagé dans l'expérience ;

en effet, l'équivalent du chlore étant 35,5, celui de l'azote 14, l'augmentation de poids de l'appareil étant P, on aura évidemment

$$3 \times 35,5 - 14 : 3 \times 35,5 :: P : x;$$

x sera le poids du chlore fixé, corrigé de la diminution de poids apportée dans l'expérience par l'azote dégagé.

En faisant réagir 1 gramme de chlore sur l'ammoniaque à l'état de dissolution, on a :

$$R = a + b - x,$$

$R = 1218,00$;
$a = 1132,17$ formation de l'acide chlorhydrique dissous;
$b = 381,28$ combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque;

d'où, chaleur dégagée par la combinaison de 1 gramme d'hydrogène avec l'azote :

L'ammoniaque étant en dissolution..	10488,10	unit. de chal.
L'ammoniaque restant à l'état gazeux.	7576,00	»

TROISIÈME SECTION.

Chaleurs spécifiques et chaleurs latentes.

Nous n'avons pas besoin d'insister sur les motifs qui nous ont engagés à étudier la chaleur spécifique et la chaleur latente des corps à divers états : cet ordre de recherches est évidemment lié à l'étude des phénomènes dont nous venons d'exposer les premiers résultats. Cette partie de notre travail est encore bien peu avancée; cependant, nous croyons devoir faire connaître quelques résultats, ne fût-ce que pour permettre de juger de la précision d'une méthode dont la rapidité est aussi un avantage.

Toutes les expériences relatives aux chaleurs spécifiques représentent, pour chaque substance, une moyenne prise entre le point d'ébullition de la matière et la température finale du calorimètre, différant peu ordinairement de la température ambiante. Il est évident que, pour la recherche des lois qui pourraient lier entre elles les chaleurs spécifi-

ques d'un certain nombre de liquides organiques par exemple, il faudrait rapprocher des nombres déterminés entre des limites de température différentes pour les divers liquides, afin de placer ceux-ci dans des circonstances comparables.

Manière d'opérer. — L'appareil que nous avons employé est le calorimètre à mercure, que nous avons déjà décrit (tome XXXVI, page 33) : il est représenté *Pl. I, fig.* 15 et 16 (même volume). Nous introduisons les corps en expérience dans la pipette *l*, *fig.* 15, qui nous a déjà servi à déterminer l'unité de chaleur.

Pour déterminer la chaleur spécifique d'un corps liquide, on aspire avec cette pipette 2, 3, 4 ou 5 grammes de la substance, qu'on porte ensuite à l'ébullition au moyen de la lampe à alcool, et avec les précautions que nous avons déjà signalées, puis on introduit le bout effilé de la pipette dans l'éprouvette préalablement pesée, et placée ensuite dans la moufle, etc., etc. Après avoir atteint le maximum d'élévation de température accusé au calorimètre, on prend, à l'aide du petit thermomètre dont nous avons parlé, la température finale du liquide : la température initiale d'ébullition avait été donnée préalablement par un thermomètre qui plongeait dans la vapeur du liquide maintenu en pleine ébullition dans un tube de verre bouché à l'une de ses extrémités, et assez long pour condenser à la partie supérieure la presque totalité de la vapeur.

L'éther et les liquides facilement volatilisables étaient mis en ébullition au moyen d'une petite capsule en porcelaine contenant de l'eau qui servait de bain-marie, et dans laquelle nous placions la boule de la pipette.

Après avoir déterminé la chaleur spécifique d'un corps, nous procédions immédiatement à la détermination de sa chaleur latente.

Pour cela, nous portions la partie effilée de la pipette qui contenait le liquide en pleine ébullition jusqu'au fond de l'éprouvette, en ayant soin que son coude, qui doit être

très-près de l'orifice, ne le touche pas, et que la partie effilée occupe l'axe de l'éprouvette dans toute sa longueur; il faut d'ailleurs que l'ébullition du liquide continue vivement. Nous volatilisions de 1 à 2 grammes de liquide. A la fin, nous retirions brusquement la pipette. La vapeur se condensait immédiatement et en totalité, même lorsqu'il s'agissait de la vapeur d'éther.

Après avoir atteint le maximum d'élévation de température, nous prenions la température finale, comme nous le faisions pour la détermination des chaleurs spécifiques. Il est évident, en effet, que la détermination de la chaleur latente dans ce procédé exige une correction facile d'après la connaissance préalable de la chaleur spécifique du liquide en expérience : il suffira de soustraire du nombre total d'unités de chaleur obtenues, la quantité de chaleur correspondant à l'abaissement de température du corps, à partir du point d'ébullition jusqu'à la température finale de l'observation.

Soient

N le nombre de millimètres parcourus par la colonne mercurielle;

L la longueur de colonne mercurielle correspondant à l'unité de chaleur ($0^{mm},3$);

t la température d'ébullition du corps;

t' la température finale du mercure de la moufle calorimétrique;

P le poids du liquide refroidi.

La chaleur spécifique cherchée C_s sera donnée par la formule

$$C_s = \frac{N}{LP(t - t')}.$$

En opérant ainsi, nous obtenions la chaleur spécifique moyenne entre la température d'ébullition du liquide et la température finale du calorimètre.

La chaleur latente C_l était donnée par la formule

$$C_l = \frac{N}{LP} - C_s(t - t').$$

Lorsque les liquides entrent en ébullition à une basse température, comme l'acide sulfureux, etc., on peut néanmoins déterminer leur chaleur spécifique et leur chaleur latente en employant des précautions que nous signalerons plus loin.

Chaleur latente de la vapeur d'eau. — Nous avons fait nos premières expériences en étudiant la chaleur latente de la vapeur d'eau, afin de contrôler l'exactitude de notre méthode par la comparaison de notre détermination avec les nombres obtenus par M. Regnault.

Voici les données d'une expérience :

$$P = 0^{gr},753$$
$$\left.\begin{array}{l} t = 99^{\circ},81 \\ t' = 30^{\circ},00 \end{array}\right\} \text{d'où } t - t' = 69^{\circ},81$$
$$N = 136^{mm},80$$
$$L = 0^{mm},3$$

On obtient donc, pour la chaleur dégagée par $0^{gr},753$,

$$\frac{136^{mm},80}{0^{mm},3} = 456,00 \quad \text{unités de chaleur;}$$

donc, pour 1 gramme d'eau, la quantité de chaleur aurait été de 535,77 unités : ce nombre se confond pour ainsi dire avec 536,66, résultat obtenu par M. Regnault à l'aide d'une méthode qu'il nous eût été impossible d'appliquer à des recherches qui doivent permettre l'emploi de faibles quantités de matières.

En opérant de façon à produire les écarts maximum et minimum, nous avons obtenu :

La vapeur étant surchauffée......	541,77	unités de chaleur.
La vapeur n'étant pas *sèche*......	532,59	»

Ces deux résultats extrêmes font voir ce qu'on peut espérer d'exactitude en opérant avec soin.

Bicarbure d'hydrogène, bouillant de 200 à 210 degrés, provenant de l'alcool amylique :

Chaleur spécifique de 20 *à* 200°.

		Liquide employé.
		gr
	0,49556	1,795
	0,49692	1,582
	0,48908	1,585
Moyenne..	0,49385	

Chaleur latente à 205 *degrés*.

		Liquide employé.
		gr
	60,50	2,052
	59,70	1,982
	59,52	1,962
Moyenne..	59,91 unités de chaleur.	

Bicarbure, bouillant de 240 à 260 degrés, provenant de l'alcool amylique :

Chaleur spécifique de 20 *à* 240 *degrés*.

		Liquide employé.
		gr
	0,49052	2,875
	0,48332	2,753
	0,50849	2,548
	0,50489	2,596
Moyenne..	0,49680	

Chaleur latente à 250 *degrés*.

		Liquide employé.
		gr
	60,11	2,289
	59,32	2,165
Moyenne..	59,71 unités de chaleur.	

Ces corps paraissent avoir la même chaleur spécifique et la même chaleur latente ; la différence de leur point d'ébullition apporte seule un changement dans la chaleur totale qu'ils abandonnent.

ALCOOLS.

Esprit-de-bois. — Cet alcool a été préparé, d'une part, en l'enlevant aux cristaux qu'il forme avec le chlorure de calcium, et, d'autre part, en faisant réagir la potasse sur l'oxalate de méthylène :

	Chaleur spéc.	Liquide employé.
		gr
	0,6765	3,081
	0,6728	3,498
	0,6648	3,236
Moyenne..	0,6713	

	Chaleur latente.	Liquide employé.
		gr
	262,39	1,233
	265,33	1,410
Moyenne..	263,86 unités de chaleur.	

Alcool vinique.

	Chaleur spéc.	Liquide employé.
		gr
	0,6451	3,795
	0,6426	3,236
Moyenne..	0,6438	

	Chaleur latente.	Liquide employé.
		gr
	207,39	1,614
	209,79	2,393
	209,18	1,964
	208,31	1,982
Moyenne..	208,92 unités de chaleur.	

Alcool amylique.

	Chaleur spéc.	Liquide employé.
		gr
	0,5968	2,749
	0,5901	3,283
	0,5941	2,822
	0,5805	3,600
	0,5749	2,798
Moyenne..	0,5873	

Chaleur latente.	Liquide employé.
121,95	1,046 gr
121,62	1,793
120,54	1,528
Moyenne.. 121,37 unités de chaleur.	

Alcool éthalique (éthal).

Un gramme de cet alcool dégage :

(1) 245,90 unités de chaleur en partant de l'état de vapeur pour arriver à 31 degrés;

(2) 32,57 unités de chaleur en partant du point de solidification pour arriver à 31 degrés;

(3) 187,42 unités de chaleur pour le liquide passant de son point d'ébullition à 31 degrés.

Interprétons ces résultats.

La quantité de chaleur apportée par le liquide est la différence entre (2) et (3), ou

$$187,42 - 32,57 = 154,85 \text{ unités de chaleur.}$$

Si l'on veut déduire de ce nombre la chaleur spécifique du liquide, il suffit de le diviser par le nombre de degrés que le corps a parcourus depuis son point d'ébullition jusqu'à son point de fusion, ou par 350 degrés (point d'ébullition probable de cet alcool) — 43°,9 (point de fusion) = 306°,1 : on trouve ainsi que

$$C_{l} = 0,5059.$$

La chaleur latente de volatilisation est la différence entre (1) et (3); par conséquent,

$$C_{l} = 58,48 \text{ unités de chaleur.}$$

Le résultat (2) exprime collectivement la chaleur latente de fusion et la chaleur apportée par le corps devenu solide, et qui s'est refroidi de 12°,9. Si l'on admet pour ce corps à l'état solide une chaleur spécifique égale à la moitié de

celle qu'il possède à l'état liquide (1), ou

$$C_s = 0,2529,$$

on aurait, pour la chaleur latente de fusion de l'éthal,

$$C_l = 29,31 \text{ unités de chaleur,}$$

quantité qui doit être très-près de la vérité, car le nombre de degrés dont s'est refroidi ce corps à l'état solide, est bien peu considérable.

En résumé :

Chaleur spécifique du liquide....	0,5059	
Chaleur latente de volatilisation..	58,48	unités de chaleur.
Chaleur latente de fusion calculée.	29,31	»

A l'aide des quatre déterminations que nous venons de faire connaître, nous avons tracé la courbe des chaleurs latentes des alcools, *Pl. III, fig.* 36.

Éther sulfurique.

	Chaleur spéc.	Liquide employé.
	0,50499	4gr,762
	0,49850	4,012
	0,49676	3,424
Moyenne..	0,50342	

	Chaleur latente.	Liquide employé.
	92,09	2gr,365
	90,13	2,091
Moyenne..	91,11 unités de chaleur.	

Pour déterminer la chaleur latente de l'éther, nous avons fait une expérience en employant une autre méthode. Nous avons placé 1gr,898 d'éther dans l'éprouvette de notre calorimètre, et nous l'avons volatilisé en insufflant de l'air dont la température était égale à celle de l'appareil; ce qu'il était facile de réaliser, en amenant celui-ci à la température

(1) En supposant vrai pour l'éthal ce qui a lieu pour l'eau et pour l'iode.

ambiante : du reste, nous tenions compte du refroidissement de l'air chargé d'entraîner la vapeur d'éther. En opérant ainsi, nous avons obtenu un abaissement de température correspondant à 89,5 unités de chaleur pour volatiliser 1 gramme d'éther (1).

Éthers composés.

	Chaleur spéc.	Chaleur latente.
Éther acétique.......	0,48344	105,796 unités.
Butyrate de méthylène.	0,49176	87,332 »

La chaleur latente de ces éthers isomères diffère, on le voit, notablement.

Essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$.

Chaleur spéc.	Chaleur latente.
0,46727 (2)	68,734 unités.

Iode.

Nous avons opéré comme nous l'avons expliqué en parlant de l'éthal.

Chaleur latente de vaporisation.......	23,95	unit. de chaleur.
Chaleur abandonnée par l'iode liquide de 180 à 107 degrés..............	7,90	»
Chaleur latente de fusion............	11,71	»
Chaleur abandonnée par l'iode solide de 107 à 20 degrés. (Regnault.)......	4,71	»
Chaleur spécifique de l'iode liquide....	0,10822	
Chaleur spécifique de l'iode solide.....	0,05412	(Regnault.)

Ces deux derniers résultats sont remarquables, en ce sens qu'ils montrent que l'iode à l'état liquide possède une

(1) Cette expérience a été faite pour déterminer directement la chaleur latente d'une vapeur à diverses températures. Le nombre ci-dessus, comparé aux précédents, semble indiquer qu'il y a identité, ou du moins une inégalité très-faible entre les nombres qui correspondent à des températures un peu différentes.

(2) Ce nombre se trouve être identique avec la moyenne des expériences faites par M. Regnault par un autre procédé et en opérant entre 100 et 15 degrés.

chaleur spécifique double de celle de l'iode à l'état solide. Rappelons qu'il résulte des expériences de M. Ed. Desains, que la chaleur spécifique de la glace surpasse de fort peu la moitié de celle de l'eau (1).

Chaleur latente de vaporisation de l'acide sulfureux.

Nous introduisions dans notre moufle, dont nous avions retiré complétement le mercure, l'éprouvette à serpentin contenant l'acide sulfureux liquide : cette éprouvette était maintenue par un bouchon qui s'engageait dans l'extrémité ouverte de la moufle; elle ne devait toucher les parois en fer par aucun point, afin que l'acide sulfureux ne pût s'échauffer que par rayonnement.

Immédiatement après l'introduction de l'éprouvette qui contenait l'acide sulfureux, le mercure rétrogradait dans le tube thermométrique; lorsque sa marche était bien régulière, nous visions le sommet du ménisque, et à l'instant même nous recueillions l'acide sulfureux gazeux qui s'échappait à travers le tube de dégagement. Lorsque nous voulions terminer l'opération, nous visions une seconde fois le ménisque, et à l'instant même nous laissions perdre le gaz; nous avions ainsi la quantité dont le calorimètre s'était refroidi pendant la gazéification d'un poids connu d'acide sulfureux liquide estimé d'après son volume à l'état gazeux.

Nous avons obtenu, pour la chaleur latente de vaporisation de l'acide sulfureux :

94,56 unités de chaleur.

A l'aide de cette méthode, il devient possible d'étudier la chaleur latente de vaporisation des liquides qui entrent en ébullition à une température inférieure à celle du calorimètre.

(1) Dans la partie de notre travail qui vient d'être exposée, nous avons surtout cherché à prouver la facilité et l'exactitude de notre méthode, réservant la discussion pour le moment où nous pourrons présenter un plus grand nombre de déterminations embrassant les divers termes de chaque série bien caractérisée de composés organiques.

QUATRIÈME SECTION.

Condensation des gaz par les corps poreux.

Nous rapporterons, dans cette section, les premiers résultats de nos expériences relatives à l'action des corps poreux au point de vue des effets calorifiques produits.

Le corps poreux employé était le charbon de bois; nous n'avons expérimenté que sur l'action exercée par cette variété de charbon sur les corps gazeux. Nous avons cru devoir, à cette occasion, répéter les expériences de Saussure relatives aux volumes des différents gaz absorbés par le charbon de bois pris à un état identique. Pour rendre les résultats plus sûrs et plus comparables, nous avons rapporté le volume du gaz condensé à l'unité de poids de charbon employé.

Nous avons attaché d'autant plus de prix à mesurer les effets calorifiques dus à la condensation, que cette absorption des gaz par les corps poreux a fixé l'attention de savants du premier ordre. Ainsi, on se rappelle les calculs auxquels s'est livré M. Mitscherlich (1) relativement à l'étendue superficielle des cellules du charbon de bois contenues dans un volume donné de charbon, et pour déterminer l'état auquel l'acide carbonique, par exemple, devait se trouver dans les pores de cette substance après l'absorption du gaz. M. Mitscherlich, en admettant les données existantes, arrive cette conclusion, qu'un tiers au moins du gaz carbonique condensé doit être à l'état liquide à la surface des cellules, et que cette couche liquide ne possède probablement pas une épaisseur supérieure à $0^{mm},000054$, ou 54 millionièmes de millimètre répartie sur toute la superficie absorbante; la couche serait plus épaisse pour d'autres gaz plus absorbables par le charbon et plus facilement liquéfiables.

(1) Sur les réactions chimiques produites par les corps qui n'interviennent que par leur contact; par M. Mitscherlich. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 18.)

Un intérêt particulier s'attachait, pour nous, à connaître la chaleur dégagée dans la condensation de quelques gaz; nous possédions, en effet, la chaleur latente de gazéification de l'acide sulfureux. Or, en comparant ce nombre avec celui qui représente la chaleur dégagée dans l'acte de la condensation, on pouvait espérer d'obtenir quelques données ou quelque aperçu probable sur les nombres qui expriment la chaleur latente de liquéfaction de quelques gaz qu'il serait très-difficile de déterminer directement.

Exposons d'abord la méthode d'expérience que nous avons suivie pour connaître le coefficient d'absorption de quelques gaz rapporté à 1 gramme de charbon de bois ayant ses pores vides d'air et d'humidité. Notre charbon avait été préalablement fortement calciné, après avoir été lavé à l'acide chlorhydrique; il était ensuite introduit dans l'éprouvette à robinet (tome XXXVI, *Pl. I, fig.* 29).

Cette éprouvette, pesée d'abord sans charbon et vide d'air, était pesée de nouveau après avoir reçu le charbon et après avoir été de nouveau vidée d'air, pendant qu'on la chauffait à 150 degrés environ. Nous avions ainsi le poids du charbon et le poids de l'éprouvette avant l'expérience; celle-ci était alors introduite dans la moufle et mise en communication avec le gazomètre, *fig.* 18, qui renfermait le gaz sur lequel nous expérimentions. Pour commencer l'opération, il suffisait d'abaisser un peu la cloche du gazomètre, d'ouvrir le robinet de l'éprouvette, et de laisser affluer le gaz jusqu'à refus d'absorption.

L'opération calorimétrique étant terminée, nous fermions le robinet, nous pesions de nouveau l'éprouvette; l'augmentation de poids était due au gaz qui s'était condensé et à celui qui occupait l'espace vide d'air; il nous était facile de connaître cette dernière quantité qui devait être soustraite.

Nous résumerons, dans le tableau suivant, les résultats que nous avons obtenus.

Un gramme de gaz condensé par le charbon dégage :

Acide chlorhydrique	232,5	unités de chaleur.
Acide sulfureux	139,9	
Acide carbonique	129,6	

Un gramme de charbon absorbe, en volume (1) :

Acide chlorhydrique	69,2 cc
Acide sulfureux	83,2
Acide carbonique	45,2

Voyons, d'après ces résultats, et en se reportant aux considérations présentées par M. Mitscherlich, si l'on pourrait considérer les divers gaz fixés par le charbon, comme s'y trouvant à l'état liquide.

Pour le charbon expérimenté par M. Mitscherlich, le volume des pores occupé par les gaz serait les $\frac{5}{8}$ du volume total.

En faisant le calcul d'après cette donnée et d'après les quantités de gaz absorbé, on arrive à conclure que la pression à laquelle se trouverait chaque gaz serait supérieure à celle qui déterminerait la liquéfaction pour la température à laquelle on a opéré. La totalité du gaz que l'on considère pourrait donc s'y trouver à l'état liquide. D'autre part, pour arriver aux mêmes conclusions d'après la chaleur dégagée par la condensation, il faut que cette chaleur soit au moins égale à la chaleur latente de liquéfaction du gaz que l'on considère.

Le sens des phénomènes observés pour la vapeur d'eau, semblait annoncer déjà que l'absorption dégage plus de chaleur que n'en produirait le changement d'état. Nous pensons avoir tranché la question par une expérience rigoureuse, en déterminant la chaleur latente de liquéfaction de l'acide sulfureux, rapportée plus haut, et que nous avons trouvée être de 94,56 unités de chaleur.

(1) On remarquera que nos coefficients d'absorption du charbon pour les gaz, diffèrent de ceux que l'on déduirait des expériences de Saussure.

La différence de 45,34 unités entre la chaleur latente trouvée pour l'acide sulfureux, et la chaleur dégagée dans l'acte de son absorption par le charbon, est donc dans le sens du phénomène que présente la vapeur d'eau; la différence est même tellement considérable, qu'elle pourrait peut-être comprendre la chaleur latente de solidification de l'acide sulfureux, en sorte qu'il ne serait pas impossible que ce gaz fût fixé au même état que les matières colorantes ou certains sels que le charbon a la propriété d'enlever à l'eau.

En admettant que l'acide sulfureux mouille à l'état liquide les pores du charbon, l'expérience conduit à faire dans la chaleur dégagée une part qui serait due à l'affinité du charbon pour le produit liquéfié.

On a l'habitude, dans les cours publics de chimie, de présenter comme une loi, ou au moins comme une expression facile pour la mémoire, que le pouvoir de condensation du charbon pour les gaz est d'autant plus grand que le gaz est plus soluble dans l'eau.

Ce rapport entre la solubilité et l'aptitude à la condensation ne ressort point de nos expériences.

Chaleur mise en jeu dans l'acte de la compression ou de la dilatation subite de divers gaz.

Nous terminerons cette section par l'exposé de quelques résultats d'expériences relatives à la chaleur dégagée ou absorbée lors de la compression ou de l'expansion subite de divers gaz. Nous ne nous dissimulons pas que ces résultats sont incomplets, et ne sauraient présenter des nombres absolus pour la solution du problème, attendu que quelques éléments nous ont manqué; nous indiquerons nous-mêmes ceux qu'il faudrait introduire pour donner aux expériences le caractère qu'elles eussent pris plus tard. Arrêtés par des obstacles matériels et par l'insuffisance de nos ressources, il nous est arrivé quelquefois de passer à une série nouvelle de re-

cherches comprises dans le plan général de notre travail, avant d'avoir épuisé un sujet précédemment entamé.

C'est ainsi que nous allons exposer le résultat de quelques recherches comprises sous le titre ci-dessus, avant d'avoir pu encore fournir des résultats définitifs sur la question des chaleurs spécifiques des gaz sous diverses pressions, à l'aide d'un appareil précédemment décrit, que nous croyons d'une conception nouvelle et d'une application facile.

La détermination du calorique spécifique des gaz a occupé, on le sait, les physiciens les plus distingués. MM. Delaroche et Bérard, MM. de la Rive et Marcet, Dulong, ont publié des travaux importants sur ces matières.

On sait que lorsqu'il s'agit des gaz, la question de la chaleur spécifique acquiert plus d'étendue que lorsqu'il s'agit des solides ou des liquides; pour ceux-ci, on n'a pas encore séparé les deux manières sous lesquelles on peut envisager le calorique spécifique, comme on le fait pour les gaz, à raison de leurs grandes variations de volumes avec les changements de température.

Aussi, comme on le sait, les physiciens distinguent-ils, pour les gaz, la chaleur spécifique à *pression constante*, et la chaleur spécifique à *volume constant*. Dans le premier cas, le gaz arrivant dans le calorimètre sous une pression constante, peut subir sans obstacle la dilatation qui convient à son élévation de température; dans le second cas, on considère la mesure comme portant sur la quantité de chaleur qui serait nécessaire pour échauffer le gaz en le supposant contenu dans une enveloppe inextensible, qui s'opposerait à sa dilatation.

On sait que les déterminations directes des physiciens sur la chaleur spécifique des gaz n'ont guère porté que sur la chaleur spécifique à pression constante; il est douteux que des méthodes directes puissent donner des résultats satisfaisants en les appliquant à la détermination des chaleurs spécifiques à volume constant.

La chaleur spécifique des gaz à volume constant est liée à la chaleur spécifique sous pression constante par un élément qui n'est autre que la quantité de chaleur mise en jeu par une dilatation ou une compression brusque d'une même fraction du volume primitif, $\frac{1}{273}$ par exemple, qui est la dilatation ou la contraction correspondant à 1 degré de température.

Dans un travail remarquable, Dulong a obtenu, pour plusieurs gaz, le rapport entre les deux chaleurs spécifiques en déterminant la vitesse du son dans ces gaz, et cela d'après le nombre de vibrations sonores exécutées dans un même temps par des colonnes gazeuses égales. En effet, la formule théorique de la vitesse du son donnée par Laplace renferme le rapport des deux chaleurs spécifiques pour le gaz que l'on considère. Cette formule, qui complète celle de Newton, fournit pour l'air, on le sait, des résultats conformes à la vitesse du son déterminée directement par MM. Arago et de Humboldt. On peut donc, dans la formule connue

$$\frac{c}{c'} = \frac{v^2}{\frac{gh}{D}(1 + 0,00365 \times t)},$$

déterminer $\frac{c}{c'}$, connaissant les autres éléments.

Tout porte à croire que les expériences de Dulong ont déterminé, pour les divers gaz, le rapport $\frac{c}{c'}$ avec une grande exactitude.

Dulong s'est appuyé sur ces expériences et sur les nombres obtenus par MM. Delaroche et Bérard pour les chaleurs spécifiques des gaz considérées sous pression constante, en présentant comme très-probable une loi générale, remarquable par sa simplicité, et dont voici l'énoncé :

« Des volumes égaux de tous les fluides élastiques pris à une même température et sous une même pression, *étant comprimés ou dilatés subitement d'une même fraction de leur volume primitif, dégagent ou absorbent la même*

quantité absolue de chaleur. Les variations de température qui en résultent seraient, *en raison inverse de leur chaleur spécifique, à volume constant.* »

En effet, les expériences de MM. de la Rive et Marcet, comme celles de MM. Delaroche et Bérard, conduisent à admettre que tous les gaz simples ont la même chaleur spécifique, en les comparant à volume égal; cela paraît vrai pour l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Les expériences de Dulong prouvent aussi que, pour ces gaz, le rapport $\frac{c}{c'}$ est exactement le même. Il s'ensuit que les gaz simples, en éprouvant une même condensation, éprouvent une même élévation de température.

Pour les autres gaz, il semble, d'après les nombres qui existent dans la science, ainsi que le fait remarquer Dulong, que l'*élévation de température produite dans les divers gaz composés, lorsqu'ils sont comprimés d'une même quantité, est d'autant plus faible, que leur chaleur spécifique est plus grande.* On serait ainsi conduit, d'après Dulong, à rechercher si ces différences de température ne proviendraient pas *uniquement* de la différence de capacité calorifique des gaz composés.

Ce qui précède fait facilement comprendre l'intérêt qui s'attacherait à déterminer d'une manière exacte la chaleur dégagée par la compression ou la dilatation subite des gaz. Cette question a effectivement des liens étroits avec la connaissance du calorique spécifique des corps gazeux.

Mais, jusqu'à présent, les méthodes directes pour arriver à ces déterminations laissent beaucoup à désirer.

En attachant de l'importance aux expériences dont nous allons exposer les détails, nous avions un double but.

En effet, indépendamment du rapport avec le calorique spécifique des gaz, l'étude des changements de température produits par des pressions subites à divers degrés, est peut-être de nature à fournir quelque loi pour arriver à

la chaleur latente de liquéfaction des fluides élastiques (1).

En ne nous bornant pas, dans nos expériences, à estimer l'effet résultant d'une faible variation dans le volume initial, mais en disposant l'appareil de manière à pouvoir réduire notablement le volume du gaz en expérience, et, de plus, dans un rapport simple avec le volume primitif, nous pouvions espérer d'obtenir quelque élément intéressant dans la question complexe des effets calorifiques observés dans une combinaison gazeuse où l'un des éléments change de volume. Tel est le cas, par exemple, de l'oxygène, qui s'unit à l'azote en occupant un volume double du volume primitif, pour constituer le protoxyde d'azote. En résumé, nous nous sommes proposé de déterminer :

1°. Les quantités de chaleur dégagée ou absorbée par les compressions ou dilatations successives d'un même gaz pour étudier les rapports calorifiques de ces effets;

2°. D'évaluer ces mêmes effets pour les divers gaz simples et composés, afin de pouvoir introduire ces données dans les nombres qui se rapportent à des actions calorifiques accompagnées de changements d'état physique, et de mieux faire la part des phénomènes purement chimiques.

L'appareil que nous avons employé est un corps de pompe en cuivre dont le bas est garni intérieurement d'un manchon de verre (t. XXXVI, *Pl. I, fig.* 33), ce qui permet de pratiquer des jours dans le corps de pompe lui-même (sans permettre de fuites du gaz), afin de rendre visibles les

(1) Sous ce rapport, l'étude de la compression de l'acide sulfureux présenterait de l'intérêt, la chaleur latente de gazéification de l'acide sulfureux liquide ayant été déterminée par nous.

On remarque, dans les expériences de Dulong comme dans celles de Delaroche et Bérard, que l'oxyde de carbone se comporte comme les gaz simples sous le rapport de la chaleur spécifique; or l'oxyde de carbone a résisté à la liquéfaction à la manière de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. On sait, d'ailleurs, que plusieurs réactions rapprochent le rôle de l'oxyde de carbone de celui des corps simples.

variations indiquées par un thermomètre de Breguet, contenu dans l'intérieur.

La pression s'exerce par l'intermède d'un piston plein dont la tige est mise en mouvement par un levier muni d'un parallélogramme de Watt, pour imprimer à la tige un mouvement rectiligne. La course du piston est limitée à des parties proportionnelles à la capacité du corps de pompe, au moyen des chevilles qui arrêtent le levier dans sa course.

Les gaz sont introduits dans le corps de pompe au moyen de deux tubes, l'un à robinet soudé au fond inférieur, l'autre s'ouvrant sous le piston lorsque celui-ci est à la partie la plus élevée de sa course.

Dans le tableau qui va suivre et sur lequel nous donnerons plus bas quelques explications, les températures inscrites aux diverses colonnes, et qui ont été accusées par le thermomètre de Breguet, doivent être trop faibles; car elles résultent seulement du rapport qui existe entre la chaleur spécifique de la matière du thermomètre et celle du gaz; or, la masse du thermomètre est considérable par rapport à celle du gaz qui échauffe ou refroidit ce thermomètre, lors de la compression ou de la dilatation subite.

Pour obtenir les quantités absolues de chaleur dégagée pour chaque gaz expérimenté, nous nous proposons d'employer successivement plusieurs thermomètres de Breguet, présentant tous la même surface, mais de masses très-différentes; il nous semble qu'il sera alors possible de déduire des résultats différentiels observés la correction qui ramènerait les nombres trouvés précédemment, à ce qu'ils seraient si la masse du thermomètre pouvait être considérée comme nulle. Il pourra être utile aussi d'éviter la réflexion de la chaleur à la surface des thermomètres au moyen d'un enduit de noir de fumée.

Dans le tableau ci-dessous, le signe + correspond à une compression (C), et le signe — à une dilatation (D) pour la même ligne horizontale de températures.

Tableau des résultats thermométriques obtenus lors du changement subit de volume des divers gaz.

ORDRE de conductibilité.	GAZ.		ENTRE $^1/_4$ atmosphèr. et $^1/_2$	ENTRE $^1/_2$ atmosphèr. et 1	ENTRE 1 atmosphèr. et 2	ENTRE $^1/_2$ atmosphèr. et 2	ENTRE $^1/_4$ atmosphèr. et 2	VARIATION de tempér. pour $^1/_{273}$ entre $^1/_4$ et $^1/_2$ atmosphère.	VARIATION de tempér. pour $^1/_{273}$ entre $^1/_2$ et 1 atmosphère.	VARIATION de tempér. pour $^1/_{273}$ entre 1 et 2 atmosphères.	D'APRÈS DULONG. Chaleur spécifiq. à volume constant	Rapport $\frac{C}{C'}$ des deux chaleurs spécifiques	Variation de tempér. pour une variat. de volume de $^1/_{267}$
2	Air.	C.	+ 5°,6	8°,8	13°,2	22°,0	27°,6	0,0204	0,0321	0,0482	1	1,421	0°,421
		D.	— 5,0	7,6	12,8	20,4	25,4						
3	Oxygène. .	C.	+ 5,6	9,3	13,2	22,5	28,1	0,0204	0,0339	0,0482	1	1,415	0,421
		D.	— 4,7	7,6	13,2	20,8	25,5						
1	Hydrogène.	C.	+ 9,7	13,8	18,5	32,3	42,0	0,0354	0,0504	0,0675	1	1,407	0,421
		D.	— 5,0	8,5	13,7	22,2	27,2						
6	Ac. carbon.	C.	+ 4,7	7,3	11,3	18,6	23,3	0,0171	0,0267	0,0412	1,249	1,338	0,337
		D.	— 4,7	7,3	11,3	18,6	23,3						
4	Ox. de carb.	C.	+ 5,6	8,6	12,6	21,2	26,8	0,0204	0,0314	0,0460	1	1,428	0,423
		D.	— 5,0	7,3	12,6	19,9	24,8						
5	Prot. d'azote	C.	+ 4,7	6,6	11,0	17,6	22,3	0,0171	0,0241	0,0401	1,227	1,343	0,343
		D	— 4,8	6,6	11,3	17,9	22,7						

Les premières expériences qui ont été faites sont relatées à la troisième colonne de chiffres; elles ont été exécutées entre 1 et 2 atmosphères de pression. A cet effet, le corps de pompe étant plein d'air à la pression atmosphérique et à la température ambiante, on comprime le gaz subitement jusqu'à réduction de son volume à la moitié du volume primitif; le thermomètre a indiqué 13°,2 pour l'élévation de température due à cette pression subite amenée à 2 atmosphères.

L'air étant revenu à la température ambiante, ce qui exige peu de temps, vu la grande surface du corps de pompe, on relève brusquement le piston à sa position première; le thermomètre a indiqué un abaissement de température de 12°,8.

On opérait de même avec les divers gaz.

Les résultats inscrits à la deuxième colonne ont été obtenus en opérant de la manière suivante : On commençait par ouvrir le robinet au bas du corps de pompe; on abaissait ensuite le piston jusqu'à réduction du volume à moitié. Le robinet était alors fermé et on élevait le piston jusqu'au sommet; la pression intérieure se trouvait alors de $\frac{1}{2}$ atmosphère. On comprimait et on dilatait comme lors des expériences de la troisième colonne.

Les expériences relatées à la première colonne ont été faites en chassant le gaz d'abord contenu dans le corps de pompe à la pression atmosphérique, jusqu'à ce que ce corps de pompe ne contînt plus que le $\frac{1}{4}$ de son volume; en relevant complétement le piston, la pression n'était plus que $\frac{1}{4}$ d'atmosphère. On pouvait alors, en abaissant le piston à la moitié de sa course, amener la pression à $\frac{1}{2}$ atmosphère.

Les nombres de la quatrième colonne sont la somme des nombres de la deuxième et de la troisième. Ils comprennent les variations de volume de $\frac{1}{2}$ à 2 atmosphères. Les nombres de la cinquième colonne sont la somme des nombres des trois premières colonnes; ils comprennent, par

conséquent, les effets des variations de volume de $\frac{1}{4}$ à 2 atmosphères.

Nous nous sommes assurés, par des expériences de vérification, qu'il était permis de composer ainsi par le calcul les effets de plusieurs compressions successives sans altérer le résultat définitif, ce qui est conforme à ce qu'on aurait pu, à la rigueur, prévoir d'avance.

On voit qu'il n'y a pas, en apparence, égalité entre la chaleur dégagée par la compression et le froid produit par la dilatation de l'air. Ce résultat s'est reproduit pour tous les gaz; pour l'hydrogène, la différence entre les deux effets est considérable. Ces phénomènes doivent être attribués aux degrés différents de conductibilité des divers gaz pour la chaleur.

Pour l'hydrogène, la conductibilité pour la chaleur paraît être incomparablement plus grande que celle des autres gaz. Lorsque le gaz est subitement dilaté, l'abaissement de température est moindre que l'élévation correspondante à la compression, parce que, dans le premier cas, la surface de contact du gaz avec le corps de pompe est double de ce qu'elle est dans le deuxième cas, tandis qu'il y a moitié moins de molécules qui entourent le thermomètre.

On peut considérer la conductibilité du gaz comme étant d'autant plus grande, que l'écart entre le chiffre de l'élévation et de l'abaissement de température sera lui-même plus grand. Mais l'ordre de conductibilité inscrit au tableau résulte plus particulièrement de l'observation du temps nécessaire pour que l'aiguille du thermomètre parvînt à son maximum d'écart.

On peut dire que la conductibilité de l'hydrogène dépasse autant celle des autres gaz, que la conductibilité des métaux dépasse celle des matières pierreuses.

En effet, l'aiguille du thermomètre opérait son mouvement d'une manière pour ainsi dire instantanée, au point de rendre assez difficile la lecture de la température maximum, lorsqu'on opérait avec l'hydrogène.

Quant aux autres gaz, bien que leur conductibilité, très-faible comparativement à celle de l'hydrogène, varie de l'un à l'autre, cette variation ne paraît pas de nature à introduire de perturbation dans les rapports des quantités de chaleur dégagées par la compression.

Cette propriété de l'hydrogène, qui ressort bien clairement de nos expériences, rend compte du grand refroidissement des corps en ignition lorsqu'on les plonge dans le gaz hydrogène, ainsi que l'ont constaté M. Andrews d'une part, et M. Grove de l'autre.

Il n'est pas sans intérêt de signaler une semblable propriété physique de l'hydrogène, qui est assimilé à un métal par quelques chimistes.

On voit, d'après le tableau, que les élévations de température des gaz comprimés sont à peu près dans les rapports donnés par Dulong pour chacun de ces gaz. L'hydrogène s'en écarte, ce qui tient à sa différence de conductibilité.

Il n'en est pas de même des élévations *absolues* de température pour chaque gaz rapportées à une variation de $\frac{1}{273}$ du volume primitif et comparées aux nombres correspondants calculés par Dulong, d'après ses expériences sur le coefficient $\frac{c}{c'}$, et les nombres de MM. Delaroche et Bérard, relatifs aux chaleurs spécifiques des gaz sous pression constante (1). Nous avons eu soin d'indiquer plus haut l'influence que la masse du thermomètre exerçait pour diminuer considérablement l'élévation de température réelle, et ce que nous nous proposons de faire pour éliminer cette cause d'erreur.

S'il s'agissait maintenant de vérifier la loi présumée de

(1) Les résultats des importants travaux de MM. Delaroche et Bérard pourraient bien être entachés de quelques légères erreurs qui doivent faire désirer des déterminations nouvelles ; l'emploi de notre calorimètre mettra nos résultats à l'abri des causes d'erreur provenant des échanges de gaz à travers les membranes. La possibilité de ces échanges n'est plus mise en doute aujourd'hui par les physiciens.

Dulong relativement aux quantités de chaleur dégagées par la compression pour les divers gaz, il faudrait faire intervenir la connaissance de la chaleur spécifique des gaz, que rien ne doit faire supposer à *priori* égale sous toutes les pressions pour ces mêmes gaz.

Il nous semble résulter même assez clairement des chiffres inscrits au tableau ci-dessus, que la chaleur spécifique d'un même gaz va en diminuant avec une rapidité notable avec la pression, puisqu'une même réduction de volume correspond à un accroissement de température différent, suivant qu'on considère le gaz à une pression double, triple, etc., de la pression atmosphérique.

QUATRIÈME PARTIE.

Équivalents calorifiques.

Remarques sur les effets thermiques dans leurs rapports avec l'affinité des corps et la stabilité des composés.

Dans la partie de notre travail qui précède celle-ci, nous avons toujours rapporté les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons, à l'unité de poids de l'un des éléments du composé. Les nombres ainsi obtenus nous ont déjà fourni l'occasion de divers rapprochements sur lesquels nous ne reviendrons pas.

En envisageant à ce point de vue les combinaisons des métaux à l'état d'oxydes, de chlorures, etc., il ne nous a pas été possible de démêler, entre les pouvoirs calorifiques observés, des rapports assez constants pour nous mettre sur la voie de quelque loi simple. Nous avons, en conséquence, été conduits à comparer les quantités de chaleur dégagées à des masses proportionnelles aux équivalents chimiques des substances dont nous considérions les combinaisons.

Il est inutile, d'ailleurs, de rappeler ici combien la considération des équivalents chimiques a apporté de lumière dans la discussion des phénomènes du ressort de la physique.

En partant des éléments rapportés dans la troisième partie de nos recherches (*voyez* le tableau page 419), on pourra former le tableau suivant, dans lequel chaque nombre représente la somme des unités de chaleur dégagées par une combinaison binaire formée équivalent à équivalent, en partant du poids de 1 gramme attribué à l'équivalent de l'hydrogène ; nous appelons ces nombres *équivalents calorifiques*, ils représentent la chaleur dégagée par le poids équivalent de la combinaison qui se forme :

MÉTAUX.	OXYDES.	CHLORURES.	BROMURES.	IODURES.	SULFURES.
Hydrogène.........	34462	23783	9322	— 3606	2741
Potassium..........	"	100960	90188	77268	45638
Sodium..........	"	94847	"	"	"
Zinc..............	42451	50296	"	"	20940
Fer................	37828	49651	"	"	17753
Cuivre.............	21885	29524	"	"	9133
Plomb..............	27675	44730	32802	23208	9556
Argent.............	6113	34800	25618	18651	5524

L'inspection de ces nombres paraît offrir une relation entre la stabilité du composé et la chaleur dégagée par l'équivalent.

Le composé le plus stable paraît être celui dont la formation a été accompagnée du plus grand dégagement de chaleur. Aujourd'hui qu'on sait, par les expériences de M. Grove, que l'eau est susceptible de se décomposer par l'action seule d'une chaleur à laquelle résiste l'oxyde de fer magnétique et l'oxyde de zinc, on ne s'étonnera pas de voir l'équivalent calorifique du zinc supérieur à celui de l'hydrogène. On voit aussi une différence considérable entre l'équivalent calorifique du chlorure d'argent, composé stable, et l'équivalent calorifique de l'oxyde d'argent, composé très-instable, etc.

Disons de suite maintenant que, pour discuter les rap-

ports qui peuvent ressortir de la comparaison des équivalents calorifiques, il faut envisager des combinaisons dissoutes. L'état solide des composés ne présente pas des conditions comparables. En effet, nous ne connaissons pas toujours les quantités variables de chaleur mises en jeu, lorsqu'un corps se constitue dans tel ou tel système cristallin, ou à des états différents de cohésion. On sait combien ces effets ont fixé l'attention de M. Chevreul, qui les a compris sous la dénomination de phénomènes de *cuisson*. Tout tend à prouver que ces conditions de comparabilité se trouvent réalisées lorsque les corps sont dissous.

En effet, quel que soit, par exemple, le bromure ou l'iodure en dissolution que l'on traite par le chlore, la chaleur dégagée par la réaction est sensiblement la même. Il en est de même quand un métal en remplace un autre, quel que soit le composé soluble dont il fait partie parmi ceux dont nous donnons le tableau :

Tableau des équivalents calorifiques des combinaisons binaires à l'état de dissolution.

MÉTAUX.	OXYDES.	CHLORURES.	BROMURES.	IODURES.	SULFURES.	MODULES des métaux comparés au potassium.	MODULES d'un métal comparé à celui qui le précède.
Hydrogène	"	40191	28404	15004	"	— 57216	"
Potassium.........	76238	97091	85678	72479	50969	"	+57216
Sodium.........	73510	94326	82616	69143	48340	— 2724	— 2724
Zinc.............	"	56567	"	"	"	— 40524	—37759
Fer..............	"	53350	"	"	"	— 43741	— 3217
Cuivre..........	"	34500	"	"	"	— 62591	—18850
Modules des métalloïdes comparés à l'oxygène.	"	+20834	+9273	— 4063	— 25219	"	"
Modules des métalloïdes comparés au chlore...	"	"	—11637	—24991	"	"	"

Le signe — placé devant un certain nombre de modules indique une soustraction à effectuer en partant des équi-

valents calorifiques des combinaisons où entre l'élément pris comme terme de comparaison; le signe + indique une addition à effectuer.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ce tableau pour voir que tous les équivalents calorifiques des composés d'une même colonne verticale diffèrent des équivalents calorifiques des composés correspondants qui occupent les autres colonnes, d'une quantité constante que nous appellerons *module des métalloïdes,* et qui exprime la quantité à ajouter ou à soustraire pour passer de l'équivalent calorifique d'un oxyde, par exemple, à l'équivalent calorifique du chlorure, bromure, etc., correspondant.

On remarquera également que les équivalents calorifiques des composés placés sur la même ligne horizontale diffèrent des équivalents calorifiques des composés correspondants d'une autre ligne horizontale, d'une même quantité constante, que nous appelons également *module* des équivalents calorifiques *des métaux.*

Si l'état de dissolution amène les divers composés binaires ci-dessus à un état comparable, la question est bien simplifiée; car si l'on veut connaître la différence apportée par chaque métal uni au même métalloïde, il suffit de choisir les combinaisons binaires solubles. D'autre part, si un même métal est combiné à plusieurs métalloïdes avec formation de composés solubles, on connaîtra pareillement la différence apportée par chaque métalloïde.

Il résulte de nos expériences, que les acides azotique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, en se combinant avec la même base soluble ou insoluble, pour donner naissance à des *sels solubles,* dégagent la même quantité de chaleur. Nous généraliserons en disant que, pour attribuer théoriquement à la formation d'un sel insoluble le nombre qui représenterait son équivalent calorifique, dégagé de la circonstance d'insolubilité, il suffit de lui affecter le nombre que donne l'acide azotique, en formant un azotate réellement soluble avec la base que l'on considère. La

différence entre ce nombre théorique et le nombre réel, serait uniquement la conséquence de l'insolubilité : ainsi, pour calculer la chaleur dégagée par un équivalent de plomb ou d'argent, passant à l'état de chlorures supposés solubles, et établir le module de ces deux métaux, nous raisonnions de la manière suivante :

Chloruration du plomb. — (En supposant que le chlorure de plomb reste en dissolution) :

$$R = a + x - e - f;$$

$R =$ 82,50 réaction de 1 gramme d'oxyde de plomb sur l'acide azotique étendu ;
$a =$ 307,75 formation de l'eau ;
$e =$ 247,08 décomposition de l'oxyde de plomb anhydre ;
$f =$ 358,92 décomposition de l'acide chlorhydrique étendu ;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme de plomb :

410,02 unités de chaleur ;

ou pour 1 équivalent de plomb :

42661,00 unités de chaleur.

Chloruration de l'argent. — (En supposant que le chlorure d'argent reste en dissolution) :

$$R = a + x - e - f;$$

$R =$ 53,50 réaction de 1 gramme d'oxyde d'argent sur l'acide azotique étendu ;
$a =$ 297,10 pour la formation de l'eau ;
$e =$ 52,69 pour la décomposition de l'oxyde d'argent ;
$f =$ 346,50 pour la décomposition de l'acide chlorhydrique ;

d'où, chaleur de chloruration de 1 gramme d'argent :

167,12 unités de chaleur ;

ou pour 1 équivalent d'argent :

18048,96 unités de chaleur ;

d'où :

Module du plomb par rapport au potassium. . . . . = — 54430 unités de chal.
Module de l'argent par rapport au potassium . . . . = — 79042 »

Nous avons réuni dans le tableau suivant les équivalents calorifiques des composés binaires effectivement ou fictivement solubles. Les nombres suivis d'un T sont calculés théoriquement d'après les conventions exposées ci-dessus :

MÉTAUX.	OXYDES.	CHLORURES.	BROMURES.	IODURES.	SULFURES.
Hydrogène	"	40192	28404	15004	− 6247T
Potassium	76238	97091	85678	72479	50969
Sodium	73510	94326	82616	69143	48340
Zinc	35751T	56567	44857T	31384T	10581T
Fer	32554T	53350	41640T	28167T	7364T
Cuivre	13684T	34500	22790T	9317T	−11486T
Plomb	21808T	42661T	31248T	18049T	− 3461T
Argent	−2808T	18049T	6636T	−6563T	−28073T

En soustrayant les nombres inscrits dans ce tableau des nombres qui se trouvent portés à l'avant-dernier tableau, on obtient des différences qui représenteraient d'une manière fictive la quantité de chaleur absorbée par la dissolution des composés que l'on considère.

Ramener théoriquement les composés à l'état soluble, c'est faire la part de l'effet calorifique dû au changement d'état.

Chaleur absorbée par la dissolution fictive des composés suivants.

MÉTAUX.	OXYDES.	CHLORURES.	BROMURES.	IODURES.	SULFURES.
Hydrogène	"	"	"	"	8988
Zinc	6700	"	"	"	10359
Fer	5274	"	"	"	10388
Cuivre	8201	"	"	"	20619
Plomb	5867	2069	1554	5159	13017
Argent	8991	16751	18982	25214	33597

En cherchant à mettre en rapport la chaleur dégagée avec l'énergie des affinités chimiques, on placerait les métal-

loïdes étudiés dans l'ordre suivant, d'après les combinaisons de chacun de ces métalloïdes avec le même métal :

Chlore;
Brome;
Oxygène;
Iode;
Soufre.

Et, pour les métaux étudiés, on observerait l'ordre suivant, qui serait le même, soit que l'on considère la série des oxydes, des chlorures, bromures, iodures, ou enfin des sulfures :

Potassium;
Sodium;
Zinc;
Fer;
Plomb;
Cuivre;
Argent.

Il est clair que cet ordre s'accorde assez bien avec les conclusions que l'on déduirait de l'ensemble des réactions chimiques et de la stabilité des composés formés.

Combinaisons salines.

Essayons maintenant d'établir une comparaison entre les quantités de chaleur dégagées par les poids équivalents de diverses bases lorsqu'elles se combinent avec 1 équivalent du même acide.

Nous pourrons former le tableau suivant pour les sulfates solubles (1) :

---

(1) Il est bien entendu qu'il s'agit ici de combinaisons opérées en présence d'un excès d'eau.

BASES à 1 équivalent d'oxygène. (MO)	ÉQUIVALENTS des bases. (H = 1gr)	UNITÉS DE CHALEUR dégagées par l'équivalent de chaque base en se combinant avec 49 grammes d'ac. sulfurique réel ou 1 équivalent.
Potasse..................	gr 47	16083
Soude....................	31	15810
Oxyde d'ammonium........	26	14690
Magnésie.................	20	14440
Oxyde de manganèse	35	12075
Oxyde de nickel..........	38	11932
Oxyde de cobalt..........	38	11780
Oxyde de fer.............	36	10872
Oxyde de zinc............	41	10455
Oxyde de cadmium.........	64	10240
Oxyde de cuivre..........	40	7720
Bases (M^2O^3).		
Sesquioxyde d'aluminium...	$Al\,O^{\frac{3}{2}} = 17$	10948
Sesquioxyde de fer (ou oxyde de *Ferricum ?*)........	$Fe^{\frac{2}{3}}O = 27$	6736

En jetant les yeux sur ces nombres, il semble difficile de ne pas admettre qu'il existe une liaison assez étroite entre l'énergie des affinités des diverses bases pour un même acide ou le degré de stabilité du composé formé et les quantités de chaleur dégagées dans l'acte de la combinaison, en rapportant toutefois ces quantités de chaleur à des poids des diverses bases proportionnels à leurs équivalents chimiques.

On a exclu de ce tableau les bases qui donnent, avec l'acide sulfurique, des composés insolubles. On sait que, dans ce cas, les phénomènes ne seraient plus comparables, et donneraient des nombres trop élevés.

On trouve au bas du tableau le nombre qui s'applique à

(1) En effet, $3SO^3, Fe^2O^3$ étant le sulfate neutre de peroxyde de fer,

la chaleur dégagée dans la formation du sulfate de sesquioxyde de fer $SO^3 Fe^{\frac{2}{3}} O$ (1). On voit qu'un même équivalent d'acide sulfurique, en neutralisant l'oxyde de fer à l'état de protoxyde ou à l'état de sesquioxyde, dégage des quantités de chaleur dont l'une est presque le double de l'autre.

Voici maintenant le tableau relatif aux azotates formés en présence d'un excès d'eau :

BASES DE LA FORMULE MO.	ÉQUIVALENTS des bases. (H = 1gr)	UNITÉS DE CHALEUR dégagées par l'équivalent de chaque base, en se combinant avec 54 gr. d'ac. azotique réel.
Oxyde de calcium	28gr	16943
Oxyde de strontium	58	16943
Oxyde de barium	76	15360
Oxyde de potassium	47	15510
Oxyde de sodium	31	15283
Oxyde d'ammonium	26	13676
Oxyde de magnésium	20	12840
Oxyde de manganèse	35	10850
Oxyde de nickel	38	10450
Oxyde de cobalt	38	9956
Oxyde de fer	36	9648
Oxyde de plomb	112	9240
Oxyde de zinc	41	8323
Oxyde de cadmium	64	8116
Oxyde de cuivre	40	6400
Oxyde d'argent	116	6206

On voit que pour les trois premières bases la chaleur dégagée dépasse les prévisions, et que les bases du tableau précédent se retrouvent ici dans le même ordre relatif, eu égard à la chaleur dégagée dans la combinaison avec l'acide sulfurique.

La magnésie et l'ammoniaque sont assez rapprochées;

---

27 grammes de $Fe^{\frac{2}{3}} O$ sera la quantité de peroxyde de fer équivalente à un seul équivalent d'acide sulfurique

les oxydes de manganèse, de nickel et de cobalt dégagent des quantités de chaleur qui sont sensiblement égales. L'oxyde de plomb, qui a la propriété de saturer beaucoup mieux les acides que les autres oxydes de sa section, dégage beaucoup plus de chaleur que l'oxyde de cuivre. L'oxyde d'argent dégage une quantité de chaleur qui est supérieure à ce qu'on pourrait attendre de son peu de stabilité; mais si l'on se rappelle que l'oxyde d'argent forme des sels parfaitement neutres au papier réactif, et qu'il peut déplacer l'oxyde de cuivre de ses combinaisons, on sera plutôt tenté de considérer le nombre qu'il donne comme trop peu élevé.

L'acide sulfurique et l'acide phosphorique surtout, dégagent, en se combinant aux bases, des quantités de chaleur supérieures à celles que dégagent les acides azotique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. A l'égard de l'acide phosphorique, on voit, d'après le tableau ci-après, que la chaleur va en croissant en partant de l'acide monohydraté jusqu'à l'acide trihydraté, qui paraît être parmi les acides celui qui dégage le plus de chaleur.

Les acides organiques suivants: oxalique, formique, acétique, valérique, citrique, dégagent sensiblement la même quantité de chaleur, mais elle est plus faible que celle donnée par les acides minéraux précédents. Enfin les acides tartrique, carbonique et sulfhydrique donnent les plus faibles quantités de chaleur. Ainsi la chaleur que dégage l'acide sulfhydrique avec la potasse (pour former le monosulfure), est de 6486 unités, tandis que l'acide chlorhydrique, par rapport à la même base, dégage 15650 unités, c'est-à-dire plus du double. Toutes les considérations qui précèdent pourront ressortir clairement du tableau général suivant, dont les nombres expriment les quantités de chaleur dégagées par la combinaison de divers acides avec diverses bases dont les quantités pondérales sont proportionnelles à leurs équivalents chimiques.

Nous n'y avons fait figurer que des composés solubles.

PROTOXYDES BASIQUES.	ACIDES																
	SULFURIQUE.	AZOTIQUE.	CHLORHYDRIQ.	BROMHYDR.	IODHYDRIQUE	PHOSPHORIQUE			FORMIQUE.	ACÉTIQUE.	VALÉRIQUE.	CITRIQUE.	OXALIQUE.	TARTRIQUE	CARBONIQUE.	SULFHYDR.
						HO.	2 HO.	3 HO.								
Potasse.	16083	15510	15656	15510	15698	16168	16920	17766	"	13973	"	13658	14156	13425	12878	6477
Soude.	15810	15283	15128	15159	15097	15407	15655	"	13308	13600	13500	13178	13752	12651	"	6550
Oxyde d'ammonium. . .	14690	13676	13536	"	"	"	"	"	"	12649	"	"	"	"	"	"
Magnésie.	14440	12840	13220	"	"	"	"	"	"	12270	"	"	"	"	"	"
Oxyde de manganèse. .	12075	10850	11235	"	"	"	"	"	"	9982	"	"	"	"	"	"
Oxyde de nickel.	11932	10450	10412	"	"	"	"	"	"	9245	"	"	"	"	"	"
Oxyde de cobalt.	11780	9956	10374	"	"	"	"	"	"	9272	"	"	"	"	"	"
Protoxyde de fer.	10872	9648	9828	"	"	"	"	"	"	8590	"	"	"	"	"	"
Oxyde de zinc.	10455	8323	8307	"	"	"	"	"	"	7720	"	"	"	"	"	"
Oxyde de cadmium. . . .	10240	8116	8109	"	"	"	"	"	"	7546	"	"	"	"	"	"
Oxyde de cuivre.	7720	6400	6416	"	"	"	"	"	"	5264	"	"	"	"	"	"

Nous terminerons cette partie de notre travail par quelques remarques que nous avons annoncées.

M. Hess paraît s'être, le premier, occupé d'expériences thermochimiques intéressantes relatives à des composés formés par voie humide, et en se servant d'un calorimètre à eau. Ses premières recherches ont porté sur l'hydratation de l'acide sulfurique en présence d'un nombre croissant d'équivalents d'eau. Les nombres qui représentent les quantités de chaleur dégagées sont rapportés par M. Hess à 1 gramme d'acide sulfurique anhydre. En calculant nos résultats à ce point de vue, nous trouvons un accord à peu près complet entre le nombre de M. Hess relatif à la combinaison de SO^3, HO avec HO et nos propres nombres (1). Cette concordance ne subsiste plus pour les combinaisons de l'acide sulfurique monohydraté avec un plus grand nombre d'équivalents d'eau; nous croyons néanmoins notre appareil susceptible d'indiquer de plus faibles différences que ceux employés jusqu'à ce jour. Nos nombres présentent au surplus un accord assez grand avec ceux que M. Abria avait donnés pour l'hydratation de l'acide sulfurique à divers degrés.

M. Hess a fait aussi des expériences sur la combinaison des bases avec les acides; mais il ne paraît avoir opéré que sur un petit nombre de bases. Ses expériences ont été faites avec des dissolutions acides ou basiques concentrées, ce qui l'oblige à tenir compte de la chaleur dégagée par la présence de l'eau. Sa conclusion, qui consistait à admettre que toutes les bases dégagent la même quantité de chaleur en se combinant avec un même acide, ne saurait être adoptée, ainsi qu'il résulte de l'ensemble de nos expériences qui s'étendent à un grand nombre de bases.

---

(1) M. Hess admet que les quantités de chaleur dégagées par l'acide sulfurique en s'hydratant à divers degrés, sont entre elles en rapport simples. M. Graham, M. Andrews et M. Abria ont exécuté des expériences pour vérifier ce principe. Ce point de vue sera discuté dans un travail spécial sur les composés formés en proportions multiples.

M. Graham a fait un grand nombre d'expériences intéressantes sur la chaleur dégagée dans la formation des combinaisons salines; mais dans toutes ces expériences, l'illustre chimiste n'a tenu compte que de l'élévation du thermomètre dans le vase où s'opérait le mélange; il n'a pas employé de calorimètre proprement dit; ses résultats ne peuvent pas être exprimés en unités de chaleur. Néanmoins il ressort de ses nombres plusieurs résultats intéressants et qui s'accordent avec les nôtres, savoir, par exemple, que l'acide sulfurique, en se combinant avec les bases, dégage plus de chaleur que la plupart des autres acides.

M. Andrews s'est aussi occupé avec suite de recherches thermochimiques; il a substitué aux liquides concentrés de M. Hess des liquides acides ou alcalins étendus. Ses conclusions, savoir : que la chaleur dégagée par l'équivalent d'une même base combinée aux divers acides est la même, ne s'accordent pas avec les résultats de nos recherches, et ne nous paraissent pas pouvoir être admises. Un travail plus complet et intéressant de M. Andrews paraît avoir été déposé, en mars 1845, à l'Académie des Sciences de Paris, pour le concours du grand prix de Physique. Les principaux faits contenus dans ce travail sont exposés dans le *Philosophical Magazine*, 1848, mai et juin. Nous y renvoyons le lecteur, en faisant observer que plusieurs de nos déterminations sont antérieures à celles du professeur de Belfast.

Relativement à la *thermoneutralité* (c'est-à-dire absence de chaleur dégagée lorsqu'on mêle deux sels en proportions équivalentes) admise par M. Hess sans démonstration suffisante, M. Andrews a montré comme nous qu'il y avait dégagement de chaleur lors de la formation d'un sel insoluble par double décomposition, comme on devait s'y attendre; car le changement d'état doit amener ce résultat et troubler la thermoneutralité présumée (1).

---

(1) Pour exclure l'intervention des phénomènes d'insolubilité dans la

Nous ferons remarquer, d'ailleurs, que ce principe résulte implicitement du travail de M. Andrews sur les substitutions d'une base à une autre base dans divers sels, ainsi que de nos propres recherches. M. Andrews avait en effet établi que, quel que soit l'acide d'un sel, la quantité de chaleur dégagée par la substitution d'une base à une autre pour former un nouveau sel est la même, lorsque l'on considère les deux mêmes bases.

CINQUIÈME PARTIE.

PREMIÈRE SECTION. — *Actions chimiques des rayons solaires.*

Nous nous sommes proposé de poursuivre quelques recherches sur les modifications que la lumière imprime à quelques corps, au point de vue de leur aptitude à contracter des combinaisons et des quantités de chaleur mises en jeu, suivant que l'on opère sur des corps ayant subi ou non l'action directe de la lumière.

Nous avons cherché de plus à étudier, avec plus d'exactitude qu'on ne l'avait fait avant nous, l'énergie chimique des diverses régions du spectre solaire pour quelques phénomènes particuliers, et la variation des effets suivant le degré d'intensité de la lumière solaire.

Nous présenterons d'abord quelques expériences sur les modifications imprimées au chlore par l'insolation dans la lumière blanche, puis sur l'action comparative exercée par les divers rayons simples du spectre sur le mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène.

Insolation du chlore à la lumière blanche.

On sait que le chlore et l'hydrogène préparés séparément à la lumière diffuse, puis mélangés dans l'obscurité, peu-

---

question, nous avons fait une expérience en employant deux sels qui éprouvent notoirement une double décomposition, sans changement d'état lorsqu'on mêle leurs dissolutions, savoir : des équivalents égaux d'acétate de potasse et de sulfate de fer ; or il n'y a eu aucun changement de température.

vent rester indéfiniment en contact sans réagir chimiquement, tant qu'ils sont maintenus dans l'obscurité. A la lumière directe, la combinaison du mélange a lieu instantanément avec explosion; à la lumière diffuse, la réaction se fait peu à peu.

On doit à M. Draper une expérience très-remarquable, prouvant que le chlore qui a reçu préalablement l'action de la lumière directe, devient apte à se combiner à l'hydrogène, même dans l'obscurité.

Il nous a paru intéressant de constater si le chlore *insolé* ou non *insolé* produisait les mêmes réactions et les mêmes effets calorifiques en se combinant, par exemple, avec la potasse, dans des conditions d'ailleurs identiques.

Voici comment nous avons opéré :

Le chlore était dégagé, à l'état de pureté, dans une petite cloche en verre occupant la partie inférieure d'une longue éprouvette remplie d'une dissolution saturée de sel marin.

Ce gazomètre était, à volonté, maintenu dans l'obscurité ou exposé à la lumière solaire directe.

Le gaz, à sa sortie de la cloche, passait dans un tube à dessiccation, puis dans un serpentin en verre plongé dans l'eau, afin d'être ramené à la température ambiante (la même dans les deux cas), et enfin, dans un tube de verre qui le conduisait au fond de l'éprouvette du calorimètre à mercure contenant la dissolution de potasse concentrée qui devait l'absorber.

La pesée de l'éprouvette avant et après l'absorption, donnait le poids du chlore absorbé, et la marche du thermomètre nous indiquait la chaleur dégagée.

Nous avions ainsi les deux éléments nécessaires pour déterminer combien 1 gramme de chlore dégage de chaleur en se combinant à la potasse dans l'un et dans l'autre cas.

Dans le cas d'insolation, le gaz restait exposé au soleil pendant un temps plus ou moins long, une heure et demie

au plus. Nous opérions ensuite dans une obscurité complète, depuis la naissance du gaz jusqu'à son absorption, évitant même les rayons de lumière diffuse, et employant le gaz aussitôt après sa formation.

Nos expériences nous ont donné en moyenne pour la quantité de chaleur dégagée par la réaction de 1 gramme de chlore sur la potasse (employée à l'état *concentré* et identique dans les deux cas) :

Chlore *insolé*.......	478,85
Chlore non *insolé*...	439,70
Différence..	39,15

Pour expliquer ce résultat, on peut admettre qu'en s'unissant à la potasse, le chlore non *insolé* a d'abord subi une modification analogue à celle que la lumière seule avait imprimée au chlore préparé dans l'obscurité, puis exposé aux rayons solaires; cette modification ayant exigé une certaine quantité de chaleur pour se produire, l'expérience faite avec le chlore préparé dans l'obscurité a dû se trouver trop faible de toute la quantité fixée et dissimulée par le chlore *insolé*. Nous nous sommes assurés, par des expériences très-délicates (1), que cette modification moléculaire n'est accompagnée d'aucun changement de volume du chlore *insolé*.

On a déjà signalé, pour le chlore *insolé*, une tendance prononcée à former du chlorate de potasse dans les dissolutions peu concentrées.

(1) Deux ballons, l'un plein d'air sec, l'autre plein de chlore sec, étaient réunis au moyen d'un tube en U étroit et long qui contenait de l'acide sulfurique dans ses deux branches verticales et qui pouvait faire l'effet de manomètre différentiel. Les deux ballons étaient d'abord remplis à l'ombre; la température étant uniforme pour les deux masses gazeuses, on notait la hauteur des colonnes liquides dans les branches du manomètre. Puis on exposait tout le système à l'insolation directe. Or, en opérant ainsi, le manomètre n'a pas sensiblement indiqué d'augmentation relative de volume du côté du ballon qui contenait le chlore.

Insolation dans les rayons solaires simples.

Après avoir examiné les effets de l'insolation sur le chlore, nous avons cherché à connaître la part d'action des divers rayons simples de la lumière blanche. Il nous a paru inutile d'exécuter ces recherches avec le calorimètre; nous avons simplement exposé le mélange gazeux d'hydrogène et de chlore aux divers rayons du spectre solaire.

Nos premières tentatives ont consisté à déterminer les éléments de la courbe des effets chimiques variables obtenus dans les diverses régions d'un spectre de Frauenhofer, obtenu dans toute sa pureté.

Le chlore a été introduit dans le gazomètre précédemment décrit; un gazomètre semblable recevait l'hydrogène: on avait la précaution d'employer de l'eau pure bouillie pour la préparation de ce dernier gaz.

Du sommet de chacune des deux cloches partait un tube muni d'un robinet en verre; ce tube était recourbé et arrivait sous une cloche graduée, *Pl. III, fig.* 35, placée dans de l'eau salée contenue dans une éprouvette. C'est dans cette cloche qu'on opérait le mélange des deux gaz à volumes égaux.

Les gaz ainsi mélangés, on remplissait une cinquantaine de petites éprouvettes de 105 millimètres de long et de 5 millimètres de diamètre intérieur, faites avec des bouts de tubes très-minces et fermés à la lampe à l'une de leurs extrémités.

Pour remplir commodément ces petites éprouvettes, nous avions disposé la cloche qui contenait le mélange de la manière suivante : sa partie supérieure était terminée par un tube de verre effilé qui pénétrait à travers un bouchon mastiqué dans le bec d'un entonnoir, et arrivait à environ 4 centimètres au-dessous de son rebord évasé, *Pl. III, fig.* 35.

Cet entonnoir, plein d'eau salée, qui servait de cuve,

recevait les petites éprouvettes où l'on faisait passer bulle à bulle le mélange gazeux en versant de l'eau par le tube supérieur indiqué dans la figure et destiné à produire l'expulsion du gaz par la pression de la colonne liquide. Quand on voulait maintenir le gaz sous la cloche, on fermait l'orifice de sortie au moyen d'un bouchon de liége dans lequel s'engageait le bout effilé du tube.

Ces cinquante petites éprouvettes pleines de gaz étaient maintenues verticalement l'une à côté de l'autre, contre l'une des parois d'une longue auge en verre contenant un peu d'eau salée.

Cette auge, ainsi disposée, était soumise à toute l'étendue d'un spectre pur projeté horizontalement. Il résultait, de cette disposition, que chaque éprouvette se trouvait entièrement couverte par une seule couleur et sous l'influence d'une action chimique non complexe. Elle devait indiquer, par la quantité de gaz absorbé ou par l'ascension du liquide dans son intérieur, l'action chimique en chaque point.

Comme toutes les éprouvettes d'abord remplies et mises en place dans l'obscurité avaient été ensuite exposées au même moment à la lumière du spectre, il s'ensuivait que le changement de niveau du liquide dans chaque tube indiquait à chaque instant l'action relative des divers rayons pendant le même temps et dans les mêmes circonstances. On voyait ainsi, d'un seul coup d'œil, la courbe des intensités. Pour relever cette courbe, on calquait les raies du spectre et les contours de chaque éprouvette sur un papier transparent, en marquant les lieux des sommets des colonnes liquides soulevés par l'absorption dans les tubes. La ligne qui passait par tous ces sommets était la courbe cherchée des intensités relatives. C'est ainsi que nous avons relevé les courbes représentées *Pl. III, fig.* 37. La courbe M a été obtenue le matin par un ciel blanc; la courbe J indique l'effet total pendant une journée; elle a été construite d'après les courbes M et S, cette dernière représentant l'ac-

tion solaire de l'après-midi ou du soir, le ciel étant nébuleux.

La courbe J′ a été obtenue un autre jour; le ciel présentait des nuages qui apportaient des interruptions dans l'action du spectre.

La courbe D, que nous avons rapportée sur notre diagramme, est le tracé de qui résulte des expériences de M. Draper, à New-York. Il nous a été assez difficile de faire ce transport, parce que M. Draper s'est borné à diviser la longueur du spectre en quatorze parties égales, désignées par le commencement de certaines couleurs, délimitation trop incertaine, et qu'il n'a pas pris pour points de repère les raies du spectre, qu'il paraît même n'avoir pas cherché à produire, puisqu'il n'en parle pas.

Pour comparer nos résultats à ceux de M. Draper, nous avons interprété de notre mieux ses limites, pour les rapporter sur notre tracé du spectre. Nous avons pour cela ramené ses ordonnées aux abscisses correspondantes à la position des raies du spectre, et nous avons supposé que l'ordonnée maximum de la courbe Draper et celle de notre courbe J′ étaient de même valeur, et toutes les autres ordonnées proportionnelles.

Ce relevé a fourni le tableau suivant pour la comparaison des courbes J′ et D:

RAIES DU SPECTRE.	VALEUR des abscisses.	COORDONNÉES DES COURBES	
		de M. Draper.	J'
A	— 0,82 (*)	″	0
	0	0,33	0
B	0,1	0,35	0
C	0,65	0,45	0
	1	0,50	0
	2	0,75	0
D	2,3	1,00	0
	3	2,75	1
	4	10,00	3
E	4,25	17,00	4
	5	54,00	6
F	5,95	107,00	10
	6	108,00	10
	7	144,00	15
	8	204,00	66
	9	240 M (**).	212
G	9,25	207,00	222
	10	121,00	237
	10,15	117,00	240 M.
	11	72,00	228
	12	48,00	182
H	12,25	40,00	164
	13	24,00	128
	14	12,00	90
I	15	″	48
	16	″	20
	17	″	17
	18	″	15
	19	″	14
	20	″	12
	21	″	11
	22	″	10
	″	″	″

(*) La figure gravée étant restée symétrique du dessin original, les abscisses négatives se trouvent comptées à droite de l'origine o.

(**) M indique le maximum.

Il est inutile de rapporter les autres courbes. On voit, par les trois courbes indiquées S, M et J, que :

La courbe M du matin a son maximum qui tend vers la raie H
Les courbes J′ et J du milieu du jour ou du jour entier, ont leur maximum qui tend vers la raie........................ G
La courbe S du soir a son maximum qui tend vers la raie.... F

On remarque encore, qu'à durée égale d'insolation, l'ordonnée maximum du matin a une hauteur plus que double de celle du soir, et que le pied de l'ordonnée de midi est entre les deux autres (1).

On pourrait, d'après cette observation, conjecturer que M. Draper a fait ses expériences à partir de midi seulement; notre expérience rapportée ci-dessus, donne seulement un effet prédominant pour le matin, en raison des interruptions produites par les nuages qui sillonnaient le ciel vers le soir. Ces déplacements du maximum sont certainement dus à la vapeur plus ou moins nébuleuse qui est contenue en plus grande quantité dans l'atmosphère dans l'après-midi.

Pour connaître l'effet correspondant à un instant donné, nous avons remarqué qu'il suffisait d'exposer les cloches à la lumière directe pendant un temps insuffisant pour l'élévation immédiate du niveau du liquide, et d'exposer ensuite ces mêmes tubes à la simple lumière diffuse. La courbe se dessine alors très-régulière, avec assez de rapidité.

Nous n'avons pas encore étudié, comme nous nous proposons de le faire, l'action des spectres produits par diverses substances réfringentes, pour reconnaître si le maximum d'effet correspond toujours à la même région par rapport aux raies du spectre, ou si le lieu de ce maximum se déplace, comme on serait tenté de le supposer en voyant l'effet produit par un ciel nébuleux. Dans ce cas, en effet,

---

(1) On se rappelle que les rayons bleus qui agissent surtout sur le mélange de chlore et d'hydrogène sont sans action sur l'acide carbonique, en présence de la matière verte des végétaux d'après M. Draper. Cette propriété paraît appartenir exclusivement aux rayons jaunes.

on observe une diminution d'intensité, mais non proportionnelle pour chaque région du spectre; cet effet paraît analogue à celui que provoqueraient des substances colorées traversées par la lumière du spectre. Il en est peut-être des actions chimiques comme des actions chromatiques, qui donnent lieu à des ondes de longueurs différentes.

Deuxième section. — *Sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques opérées par les courants de la pile.*

Nous rapporterons dans cette partie de notre travail les résultats principaux d'un grand nombre d'expériences qui nous ont permis d'arriver à quelques conclusions que nous formulerons en terminant; mais dans un grand nombre de cas, nous n'avons pas encore pu corriger les résultats de certaines causes perturbatrices. C'est dire que nous ne traitons pas encore cette partie de notre travail avec tous les développements dont elle serait susceptible (1).

On sait déjà, d'après les expériences de M. Faraday, que divers composés métalliques placés sur le trajet d'un même circuit, éprouvent une décomposition telle, que les masses des métaux séparés par le courant sont dans le rapport de leurs équivalents chimiques.

M. Edmond Becquerel et M. Matteucci ont aussi expérimenté dans cette voie. M. Edmond Becquerel a formulé quelques lois relatives à la décomposition électrochimique des corps.

Lorsque nous avons commencé nos expériences en plaçant un voltamètre dans la moufle du calorimètre à mercure, nous nous sommes bientôt aperçus de l'intervention de quelques phénomènes particuliers, et qui tiennent sans doute aux

(1) Aussi, pour ne pas abuser de la place qui nous est accordée dans ce recueil, ne donnons-nous pas, pour le moment, les nombreux éléments qui nous ont conduits aux conclusions que l'on trouvera plus bas.

effets qui se manifestent aux deux pôles qui plongent dans l'éprouvette à décomposition. Ces effets perturbateurs proviennent-ils des combinaisons qui ont lieu vers les pôles sous l'influence de l'état naissant des éléments? Ceux-ci, d'abord séparés, peuvent-ils, hors de l'influence immédiate des pôles, se recomposer et restituer une partie de la chaleur primitivement absorbée?

Indépendamment de ces causes d'action possibles, il est, en outre, un fait déjà observé et qui pourrait jouer un rôle. Lorsqu'on estime l'action chimique par le volume des gaz dégagés, on remarque que plus l'action est énergique, et plus l'oxygène produit cesse d'être proportionnel à l'hydrogène recueilli.

Dans ces expériences, on observe que le liquide du voltamètre doit être, à un certain degré de saturation, dépendant de sa température et de l'intensité du courant qui le traverse.

Les effets se compliquent encore des influences particulières dues aux pôles qui ont déjà servi.

C'est à travers ces causes perturbatrices que nous avons essayé de nous diriger pour démêler néanmoins quelques rapports généraux.

Voici la marche que nous avons suivie pour ces expériences :

Nous avons employé, comme source d'électricité, la pile de Bunsen : le fil conducteur du courant passait toujours sur le limbe circulaire d'une *boussole* de *sinus*; ce limbe avait 318 millimètres de diamètre et recevait un fil de cuivre recouvert de soie de 1 millimètre de diamètre. Les fils partant des pôles de la pile, et communiquant avec la boussole, allaient aboutir aux fils de platine de notre voltamètre, qui n'était autre que notre éprouvette plongeant dans la moufle calorimétrique; cette éprouvette (*Pl. I, fig.* 30 et 31, tome XXXVI) portait un bouchon mastiqué livrant passage aux fils de platine communiquant avec les pôles,

et, de plus, un tube abducteur pour recueillir et mesurer la totalité des gaz dégagés.

On pouvait ainsi connaître l'intensité du courant : le volume de gaz hydrogène et oxygène, dégagé à l'état de mélange, donnait le poids de l'eau décomposée. La chaleur dégagée était indiquée par le calorimètre à mercure; de plus, un chronomètre marquait la durée de chaque expérience.

Il nous manquait encore un élément : c'était la quantité de chaleur fournie par un conducteur identique en résistance à celle du voltamètre, mais ne subissant aucune action chimique, afin de pouvoir retrancher de cette quantité l'effet calorifique du voltamètre, et comparer cette différence à la chaleur absorbée par le poids de l'eau décomposée. Pour nous procurer cet élément, nous avons enroulé sur un tube de verre un fil fin en platine d'une longueur telle, qu'en l'introduisant dans le courant à la place du voltamètre, il produisait exactement la même déviation de l'aiguille de la boussole; ce fil de platine plongeait dans l'eau distillée dont on avait rempli préalablement l'éprouvette placée dans la moufle du calorimètre (*Pl. I, fig.* 32, tome XXXVI). On avait ainsi la quantité de chaleur fournie par un circuit de résistance égale à celle du voltamètre.

Nous avons fait ainsi un grand nombre d'expériences avec un seul calorimètre. Les résultats nous ont indiqué une inconstance remarquable de la part du voltamètre. Nous avons essayé de faire varier la forme des pôles. Tantôt nous avons employé des fils, tantôt des lames; et malgré ces essais divers, l'appareil n'a pu nous donner des résultats suffisamment nets.

Nous avons été, dès lors, amenés à partager le courant en deux portions dérivées parfaitement équivalentes en résistance, dont l'une passait dans le voltamètre, et l'autre dans le fil de platine, dont une portion extérieure pouvait varier de longueur, suivant l'indication de l'aiguille astatique d'un multiplicateur, sur lequel une portion égale de

chacun de ces deux courants dérivés passait en sens inverse, et maintenait l'aiguille à zéro quand les deux courants étaient égaux. L'expérience se faisait simultanément sur le voltamètre et sur le fil de platine (dont la longueur était déterminée au moment même par tâtonnement). A cet effet, deux calorimètres à mercure semblables fonctionnaient à la fois. Nous nous rendions ainsi plus indépendants des variations d'intensité du courant pouvant provenir de la pile elle-même.

Dans la majeure partie de ces expériences, un voltamètre ordinaire était introduit dans le circuit et hors des calorimètres, pour rapporter nos expériences à une même somme d'actions chimiques de la pile mesurée par un volume constant de gaz recueilli.

C'est en multipliant le temps que durait le dégagement de 40 centimètres cubes de gaz oxygène et hydrogène par le sinus de la déviation de la boussole, que nous avons obtenu un nombre parfaitement constant.

Nous résumerons les résultats de nos expériences par l'énoncé des trois propositions suivantes :

1°. Le temps nécessaire pour la décomposition d'un poids donné d'eau est proportionnel à l'intensité du courant;

2°. Les parties d'un même circuit qui présentent une égale résistance, dégagent la même quantité de chaleur;

3°. Lorsqu'on introduit dans le circuit un voltamètre de résistance égale à celle d'un fil de platine, la chaleur dégagée est égale dans les deux cas, à la condition de tenir compte de la chaleur absorbée par la décomposition de l'eau (1).

(1) Le défaut d'espace ne nous a pas permis d'insérer en terminant un résumé succinct des cinq parties dans lesquelles nous avons divisé notre travail, ainsi que l'ensemble de nos conclusions. Nous renvoyons aux diverses parties de nos recherches.

Voyez Introduction et Première partie, tome XXXIV, page 357.
Deuxième partie, tome XXXVI, page 5.
Troisième partie, 1re sect., t. XXXVI, p. 33.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	761,46	+ 4,4		761,30	+ 5,2		760,50	+ 5,6		761,23	+ 4,0		+ 6,0	+ 3,9	Couvert............	N.
2	760,26	+ 3,5		759,57	+ 4,6		758,91	+ 4,4		757,88	+ 3,6		+ 5,8	+ 3,1	Couvert............	N.
3	751,59	+ 3,0		748,83	+ 4,6		746,79	+ 4,4		745,11	+ 3,2		+ 5,4	+ 2,7	Couvert............	N.
4	743,42	+ 2,0		743,42	+ 5,1		743,76	+ 5,3		745,90	+ 4,9		+ 4,9	+ 2,2	Couvert............	N. E.
5	748,87	+ 3,7		749,63	+ 5,2		750,88	+ 5,8		751,60	+ 5,0		+ 5,9	— 0,4	Nuageux............	E.
6	752,85	+ 1,4		752,70	+ 1,2		751,27	+ 0,9		750,59	+ 1,8		+ 1,1	— 0,6	Couv., léger brouill.	N. E.
7	747,30	+ 0,2		746,48	+ 1,9		745,17	+ 2,7		744,13	+ 0,7		+ 2,7	— 0,6	Couvert............	E. S. E.
8	739,06	— 0,1		738,04	+ 1,2		737,02	+ 0,9		735,25	+ 0,2		+ 1,2	— 1,1	Couvert............	S. E.
9	730,10	+ 2,7		729,59	+ 5,4		729,65	+ 4,5		730,05	+ 1,2		+ 5,6	+ 0,2	Très-nuageux........	S. E.
10	732,55	+ 1,0		733,49	+ 1,8		733,96	+ 2,9		735,97	+ 2,4		+ 3,5	+ 1,0	Brouillard..........	S. E.
11	738,95	+ 0,9		739,40	+ 3,0		739,21	+ 3,5		740,07	+ 1,4		+ 3,6	+ 0,8	Éclaircies..........	N. N. O.
12	740,89	+ 0,8		741,62	+ 1,4		741,49	+ 2,2		743,78	— 0,8		+ 3,0	+ 0,4	Couvert............	S.
13	743,78	+ 0,2		744,11	+ 3,0		744,17	+ 2,7		746,46	+ 1,0		+ 2,8	— 0,6	Couvert............	E. N. E.
14	749,51	+ 0,4		750,43	+ 0,5		750,69	+ 0,6		752,34	— 1,4		+ 0,4	— 0,5	Couvert............	N. N. E.
15	753,06	— 3,0		753,22	+ 1,0		752,47	+ 0,6		752,67	— 0,6		+ 0,8	— 3,8	Couvert............	N. N. E.
16	751,08	— 1,0		750,41	+ 1,2		749,42	+ 2,2		749,47	+ 0,1		+ 2,4	— 2,2	Nuageux............	N. N. E.
17	749,10	— 1,0		748,08	+ 1,4		747,17	+ 1,3		745,93	— 1,8		+ 1,4	— 3,0	Couvert ; neige.....	O. N. O.
18	743,00	— 1,2		742,99	0,0		743,08	0,0		744,11	— 2,7		+ 1,2	— 2,4	Couvert............	O.
19	743,43	— 2,7		744,09	0,0		744,43	0,0		746,97	— 3,8		+ 0,3	— 3,7	Couvert............	O. N. O.
20	747,80	— 1,2		748,55	+ 0,2		749,61	+ 0,4		752,58	0,0		+ 1,4	— 6,8	Couvert ; neige......	O.
21	756,99	+ 1,8		758,08	+ 3,1		758,35	+ 4,0		760,31	+ 0,4		+ 4,3	— 0,4	Très-nuageux........	N. O.
22	759,80	+ 1,2		759,73	+ 3,4		758,31	+ 4,0		756,90	+ 1,5		+ 4,4	— 1,4	Couvert............	O.
23	749,19	+ 3,2		746,35	+ 3,9		740,18	+ 4,5		738,05	+ 1,1		+ 4,5	+ 1,4	Couvert ; pluie fine...	O.
24	749,68	+ 1,3		751,12	+ 2,6		751,59	+ 2,6		749,86	+ 1,7		+ 2,8	— 0,3	Couvert............	O. N. O.
25	739,64	+ 3,8		743,78	+ 4,6		747,38	+ 4,7		752,93	+ 1,2		+ 4,9	+ 1,0	Couvert............	N. N. O. viol.
26	747,42	+ 1,2		742,93	+ 2,9		740,77	+ 3,7		741,45	+ 4,0		+ 4,2	— 0,6	Couvert............	S. O. tr.-fort
27	745,40	+ 2,9		745,92	+ 4,3		746,01	+ 5,0		748,36	0,0		+ 5,7	+ 0,9	Très-nuageux........	O.
28	752,38	— 1,0		752,68	+ 0,7		752,92	+ 2,0		754,08	0,0		+ 2,2	— 1,9	Beau ; quelq. nuages.	N. N. E.
1	746,75	+ 2,2		746,30	+ 3,6		745,79	+ 3,7		745,77	+ 2,7		+ 4,2	+ 1,0	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	746,06	— 0,8		746,29	+ 1,2		746,17	+ 1,3		747,34	— 0,9		+ 1,7	— 2,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 1,80
3	750,06	+ 1,8		750,07	+ 3,1		749,44	+ 3,8		750,82	+ 1,2		+ 4,1	— 0,2	... Moy. du 21 au 28	Terr. 1,54
	747,46	+ 1,0		747,38	+ 2,6		746,98	+ 2,9		747,72	+ 1,0		+ 3,3	— 0,5	...Moyenne du mois......	+ 1°,4

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXXVII. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

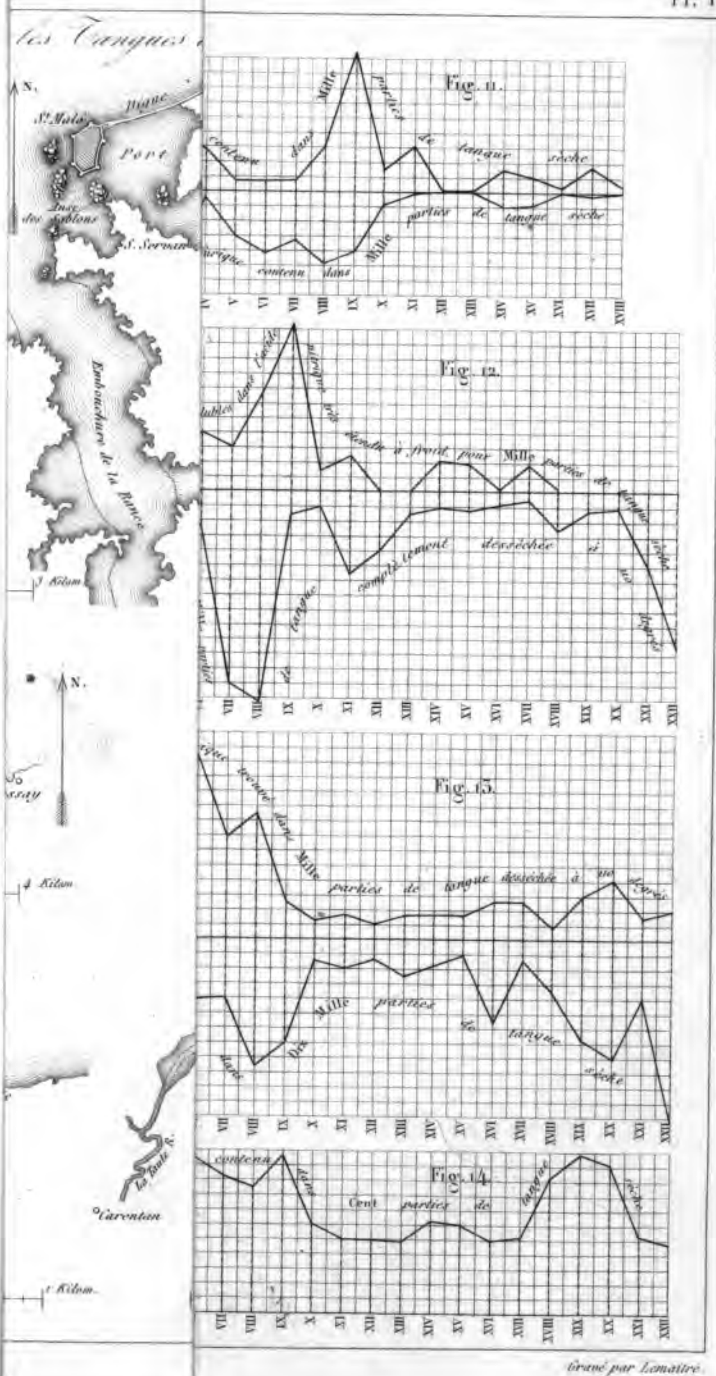
Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME TRENTE-SEPTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



Pl. I.
les Tangues
N.
St Malo
Digue
Port
Anse des Sablons
S. Servan
Embouchure de la Rance
3 Kilom.
Fig. 11.
contenu dans Mille parties de tangue sèche
contenu dans Mille parties de tangue sèche
VI V VI VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII
Fig. 12.
dans l'acide nitrique très étendu à froid pour Mille parties de tangue sèche
parties de tangue complètement desséchée à 110 degrés
VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII XIX XX XXI XXII
N.
ssay
4 Kilom.
Fig. 13.
trouvée dans Mille parties de tangue desséchée à 110 degrés
Azote Dix Mille parties de tangue sèche
VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII XIX XX XXI XXII
Fig. 14.
contenu dans Cent parties de tangue sèche
la Taute R.
Carentan
1 Kilom.
VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII XIX XX XXI XXII
Gravé par Lemaître.

terre végétale ;

ns salines ;

T d

R″

Fig. 2.

N° 3 et N° 4.

R′ R

b

d

h i

D E

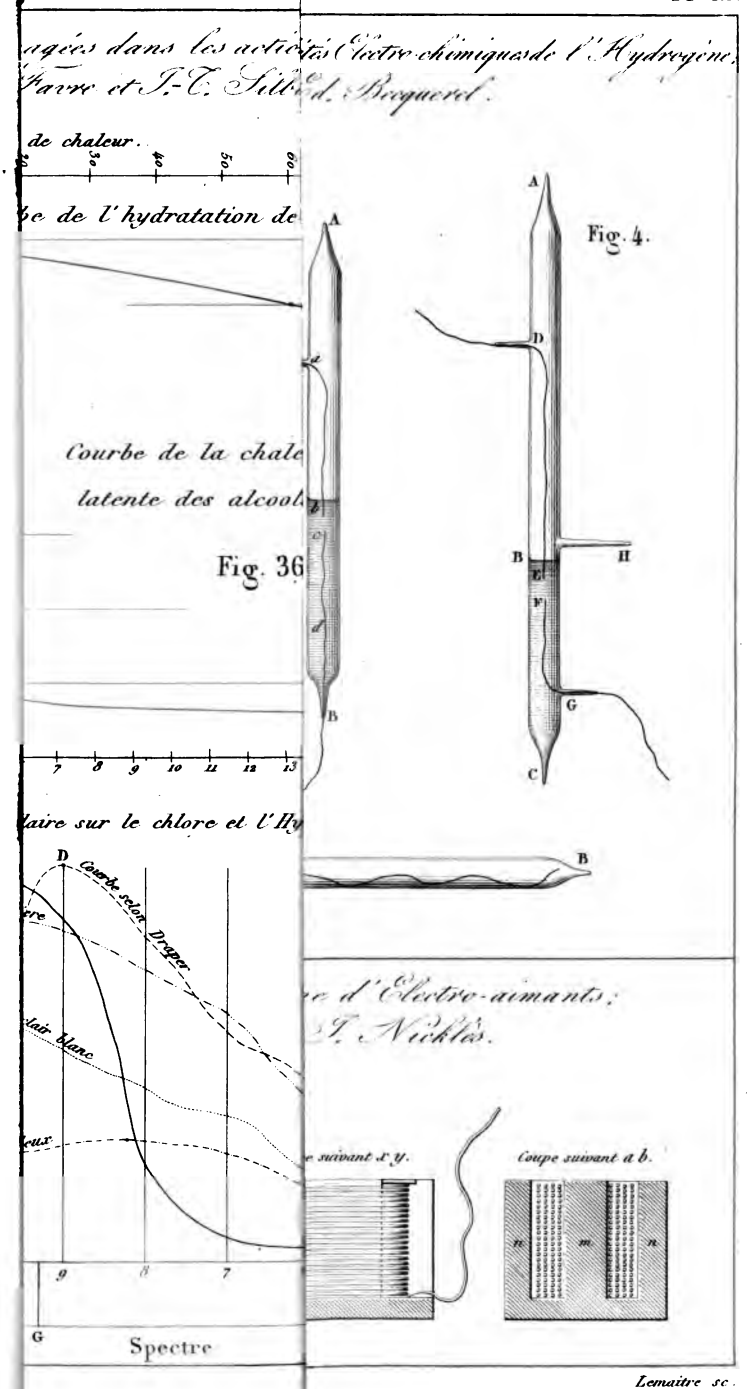
2.

h

D

c

Lemaitre sc.


agées dans les actio
tés Électro-chimiques de l'Hydrogène.
Favre et J.-T. Silb
Ed. Becquerel.
de chaleur.
20
30
40
50
60
e de l'hydratation de
Courbe de la chale
latente des alcool
Fig. 36
Fig. 4.
A
D
B
H
E
F
G
C
a
b
c
d
7
8
9
10
11
12
13
laire sur le chlore et l'Hy
D
Courbe selon Draper
clair blanc
9
8
7
G
Spectre
e d'Électro-aimants;
J. Nicklès.
e suivant x y.
Coupe suivant a b.
n
m
n

Lemaitre sc.